PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 16 — 15. August 1929 — Redaktionsschluß für Nr. 18 am 1. September 1929. — 30. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

H. Geiger und W. Müller, Technische Bemerkungen zum Elektronenzählrohr. S. 489.

H. Neufeldt, Dosierung von Radiumpräparaten mit dem Elektronenzählrohr nach der γ-Strahlmethode. S. 494.

E. H. Kennard, Über Potentialschwellen und radioaktiven Zerfall in der Quantenmechanik. S. 495.

F. Bitter, Diamagnetismus und Wellenmechanik. S. 497.

P. Groß, Eine eigentümliche Gesetzmäßigkeit der Molekularpolarisation einiger reiner Dipolsubstanzen. S. 504.

A. Deubner und J. Malsch, Ein einfacher elektrooptischer Versuch. Mit Tafel X. S. 506.

O. Mathias und V. F. Hess, Über einen neuen Apparat zur Registrierung der Ausschläge von Ein- und Zweifaden-Elektrometern. S. 508.

Besprechungen:

E. Schrödinger, Vier Vorlesungen über Wellenmechanik. S. 512.

E. Schrödinger, Abhandlungen zur Wellenmechanik. S. 512.

Berichtigung. S. 512.

Personalien. S. 512.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Technische Bemerkungen zum Elektronenzählrohr[1]).

Von Hans Geiger und Walther Müller.

§ 1. Einleitung. Wir haben in dieser Zeitschrift[2]) kürzlich über eine als Zählrohr bezeichnete Apparatur berichtet, die zum quantitativen Nachweis extrem schwacher Strahlungsintensitäten korpuskularer oder atomarer Natur geeignet ist. Diese Apparatur ist sehr einfach: in einem Metallrohr wird axial ein Draht ausgespannt, dessen Oberfläche mit einer halbisolierenden Haut gleichmäßig überzogen ist. Infolge dieser Haut kann die Spannung, ohne daß dies zu Funkentladungen Anlaß gibt, leicht soweit gesteigert werden, daß z. B. auch die schwache Primärionisation eines schnellen β-Strahls infolge der einsetzenden starken Stoßionisation ohne weiteres mit einem gewöhnlichen Fadenelektrometer nachgewiesen werden kann. Es ist dabei gleichgültig, in welcher Richtung und an welcher Stelle der β-Strahl das Zählrohr durchsetzt.

Da wir glauben, daß das Zählrohr wegen seiner Empfindlichkeit und Einfachheit zur Lösung vieler Probleme der modernen Physik Anwendung finden wird, schien es uns wichtig, die Arbeitsweise des Zählrohrs noch weiter zu klären. Über die zu diesem Zweck ausgeführten Versuche soll hier berichtet werden.

§ 2. Einfluß von Gasinhalt, Gasdruck und Rohrgröße. Zunächst wurde festgestellt, inwieweit die Empfindlichkeit des Zählrohrs von Gasdruck und Gasart abhängt. Die Empfindlichkeit wurde dabei mit einem schwachen Radiumpräparat bestimmt, das in einen solchen Abstand vom Zählrohr gebracht wurde, daß die von den γ-Strahlen an der Rohrwandung ausgelösten sekundären β-Strahlen eine bequem zählbare Ausschlagszahl pro Minute ergaben. Es zeigte sich, daß diese Zahl praktisch konstant blieb, sobald der Druck etwa 5 cm Hg überschritten hatte (Fig. 1). Bemerkenswert ist aber,

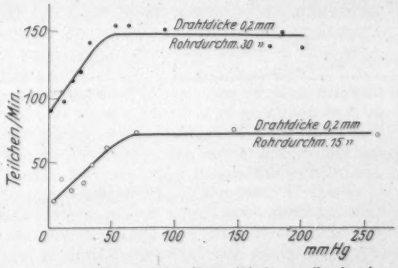


Fig. 1. Ausschlagszahl in Abhängigkeit vom Gasdruck.

daß selbst bei einem Druck von 1 mm Hg und darunter noch ein erheblicher Bruchteil der maximalen Ausschlagszahl beobachtet wurde. Ein schnelles β-Teilchen erzeugt unter diesen Bedingungen auf seinem Weg durch das Gas im

1) Über die hier mitgeteilten Versuche wurde bereits auf einer Vortragswoche in Zürich am 3. Juli 1929 berichtet.

2) H. Geiger und W. Müller, Physik. Zeitschr. 29, 839, 1928.

Zählrohr im Mittel noch nicht einmal ein einziges Ionenpaar. Es ist daher anzunehmen, daß bei tiefen Drucken die Auslösung des Stromstoßes im wesentlichen durch die sekundären Elektronen erfolgt, die der β-Strahl an der Innenseite der Rohrwand auslöst.

In welcher Weise die Zählspannung von Gasinhalt und Gasdruck abhängt, ist aus Fig. 2 und 3

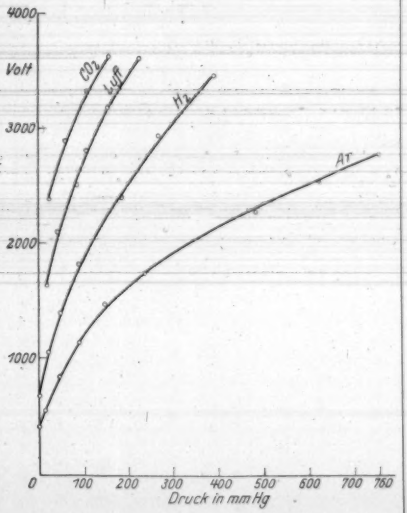


Fig. 2. Zählspannung in Abhängigkeit von Gasdruck und Gasart (Drahtdicke 0,4 mm).

zu ersehen. Unter Zählspannung ist dabei die Spannung verstanden, bei der die maximale Ausschlagszahl gerade erreicht wird. Bei den Kurven der Fig. 2 hatte der im Zählrohr ausgespannte Draht eine Dicke von 0,4 mm, während bei den Kurven der Fig. 3 die Drahtdicke mehr als zehnmal kleiner war. Es sei noch hervorgehoben, daß bei Füllung mit reinem Argon die Zählspannung bis auf 280 Volt sinken kann.

Vergleicht man verschieden große Zählrohre miteinander, so erweist sich die von den γ-Strahlen ausgelöste sekundäre β-Strahlung in erster Annäherung der Oberfläche des Zählrohrs proportional. Im Mittel findet man bei Messingzählrohren eine Empfindlichkeit, d. h. eine Ausschlagszahl von 33 pro Min. und cm² der Oberfläche, wenn die Elektronen durch die γ-Strahlung von 1 mg Radium aus 1 m Entfernung ausgelöst werden. Der Resteffekt (natürliche Zerstreuung) beträgt unter normalen Bedingungen 1 Ausschlag pro Min. und cm² und geht bei Verwendung eines allseitigen Eisenpanzers von 20 cm Dicke auf etwa $^1/_3$ herab.

§ 3. Gute und schlechte Drähte. Wir haben bereits in unserer ersten Notiz[1]) darauf hingewiesen, daß ein brauchbarer Draht daran erkenntlich ist, daß die Ausschlagszahl über einen Spannungsbereich von 50 Volt konstant bleibt. Nach unseren neueren Messungen ist dieser Spannungsbereich meist noch erheblich breiter. Wir geben in Tabelle I hierzu ein Versuchsbeispiel mit einem Zählrohr von 120 cm²

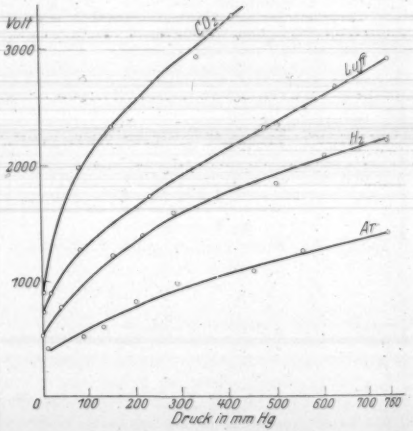


Fig. 3. Zählspannung in Abhängigkeit von Gasdruck und Gasart (Drahtdicke 0,03 mm).

Oberfläche und einem Draht von 0,2 mm Dicke. Jeder Meßpunkt basiert dabei auf der Zählung von etwa 400 Ausschlägen. Man sieht, daß die

Tabelle I.

Ausschlagszahl in Abhängigkeit von der Spannung.

Spannung in Volt	Ausschlagszahl pro Minute
1200	57
1250	60
1300	63
1350	71
1400	64
1450	62
1500	67
1600	65

1) H. Geiger und W. Müller, Naturw. 16, 639, 1928.

minutliche Ausschlagszahl über einen Bereich von 300 Volt innerhalb der Meßfehlergrenze konstant blieb. Geht man mit der Spannung über die obere Zählgrenze hinaus, so setzen spontane Ausschläge ein, bzw. es reißen die Einzelstöße nicht mehr ab. Nach unseren bisherigen Erfahrungen wird es schwieriger einen breiten Spannungsbereich zu erhalten, wenn man den Ableitungswiderstand klein (etwa unter 10^9 Ohm) wählt oder sehr dicke Drähte (etwa über 1 mm Durchmesser) benutzt.

Es sei hier erwähnt, daß man den Draht auch durch ein Stahlrohr bis zu mehreren Zentimetern Durchmesser ersetzen kann, so daß ein Zähler von ringförmigem Querschnitt entsteht. Ein solcher Zähler bietet den Vorteil, daß die Strahlung einer im inneren Rohr befindlichen aktiven Substanz weitgehend ausgenutzt wird.

Wenn bei einem Zählrohr ein durch konstante Ausschlagszahl ausgezeichneter Spannungsbereich nicht vorhanden ist, die Ausschlagszahl vielmehr mit der Spannung dauernd anwächst, so hat dies nach unseren bisherigen Erfahrungen einen der folgenden beiden Gründe. Entweder hat der Draht blanke Stellen, an denen spontane Entladungen einsetzen, oder die isolierende Schicht ist ungleichmäßig dick. In dem zweiten Falle zählt der Draht bei wachsender Spannung zuerst nur an den dünnbedeckten Stellen und erst bei höherer Spannung werden auch die dickeren wirksam. Bei dieser höheren Spannung wird aber an den dünneren Stellen die Zählspannung bereits überschritten.

Fig. 4 zeigt das Ergebnis eines Versuches, bei dem wir die Wirksamkeit eines Drahtes an

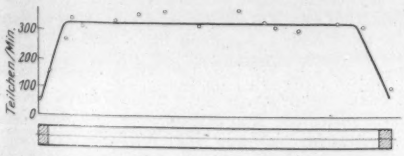


Fig. 4. Empfindlichkeit eines Zählrohrs entlang der Achse (Rohrlänge 15 cm, Durchmesser 1 cm).

seinen verschiedenen Stellen untersucht haben. Ein eng begrenztes Bündel von β-Strahlen aus $Ra\ D + E$ wurde dem Zählrohr entlang verschoben und an verschiedenen Stellen die Ausschlagszahl bestimmt. Man erkennt durch Vergleich mit dem unter der Kurve gezeichneten Zählrohr, daß schon in nächster Nähe der Hartgummistopfen die maximale Ausschlagszahl erreicht wurde und über die ganze Rohrlänge innerhalb der Meßfehlergrenze konstant blieb. Bei schlecht präparierten Drähten dagegen haben wir sehr beträchtliche Unterschiede gefunden; in diesen Fällen war aber auch ein durch eine konstante Ausschlagszahl charakterisierter Spannungsbereich nicht vorhanden. Auch dieser Versuch scheint uns zu zeigen, daß gerade die Breite des Zählbereichs ein brauchbares Kriterium für die Güte eines Zähldrahtes ist.

Ist die Isolierschicht durchgehend zu dick, so werden die Ausschläge bei Inbetriebnahme des Rohres allmählich kleiner und hören schließlich ganz auf, um meist nach Verlauf von einigen Minuten wieder einzusetzen. Der Grund hierfür liegt wohl darin, daß die Isolierhaut die Ladung nicht rasch genug an den Draht abzugeben vermag.

Wenn wir hier verschiedene Gründe für die Unzulänglichkeit von Zähldrähten gegeben haben, so möchten wir andererseits betonen, daß die Herstellung guter Drähte nach wenig Übung mit Leichtigkeit gelingt. Im Gegensatz zu Herrn Kniepkamp[1]) neigen wir allerdings zu der Ansicht, daß eine Vorbehandlung der Drähte nötig ist und daß bei einem blanken Draht kein brauchbarer Zähler zustandekommt.

Alles spricht dafür, daß dieselben Verfahren, die für den Spitzenzähler eine gute Spitze liefern, auch zur Herstellung der Drähte sich eignen. Am einfachsten ist es, Stahldrähte in der Flamme oder elektrisch leicht und kurz zu erhitzen oder sie mit Säure zu behandeln, wie bereits in unserer ersten Notiz beschrieben wurde. So behandelte Drähte sind sehr haltbar. Wir haben mit einzelnen Zählrohren mehrere Monate lang gearbeitet und dabei viele Hunderttausende von Teilchen registriert, ohne daß die Schärfe der Ausschläge oder die Empfindlichkeit sich im geringsten geändert hätte.

§ 4. Einfluß des Rohrmaterials auf die Empfindlichkeit. Es erschien uns erforderlich, festzustellen, ob bzw. inwieweit das Material des Zählrohrs die Zahl der beobachteten Ausschläge beeinflußt. Es war nicht ratsam, den Versuch einfach in der Weise auszuführen, daß wir eine Reihe möglichst gleichartiger Zählrohre miteinander verglichen, bei denen nur die Rohrwand aus verschiedenem Material bestand. Wir benutzen vielmehr einen karussellartig gebauten Apparat, bei dem man denselben Draht nacheinander in vier verschiedene Zählrohre, ohne eine Änderung des Gasdrucks vorzunehmen, einführen konnte. Fig. 5 zeigt einen Querschnitt durch diese Apparatur. Die vier verschiedenen Rohre R_1, R_2, R_3, R_4, von denen nur zwei einander gegenüberliegende gezeichnet sind, standen auf einer Drehscheibe D, die sich in einer luftdichten Kammer, um die Achse TT drehen

1) H. Kniepkamp, Physik. Zeitschr. **30**, 237, 1929.

konnte. Der Zähldraht ZZ war an einem Rahmen HH befestigt, der von außen mittels des Schliffes S gedreht werden konnte. Gleichzeitig war durch das Schliffstück der Rahmen gegen das Gehäuse elektrisch isoliert. Um nun die Rohrwandung im eigentlichen Zählrohr R_1 auszuwechseln, wurde der Zähldraht mittels des Schliffes S durch einen schmalen Längsschlitz im Rohr R_1 herausgedreht. Dann wurde durch Drehen des Karussells das Rohr R_2 an die Stelle R_1 gebracht und der Draht wieder eingeschlagen, worauf das Rohr wieder zählbereit war. Jegliche Änderung an dem Gasinhalt und Gasdruck, an den elektrischen Bedingungen und an der geometrischen Lage des in Untersuchung befind-

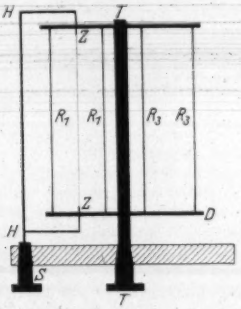


Fig. 5. Karussellapparat zum Auswechseln der Zählrohre.

lichen Rohres gegenüber den außerhalb als Sekundärstrahler wirkenden Metallmassen war dadurch vermieden. Die Rohre hatten 2,9 cm Durchmesser und 11 cm Höhe.

Unter Verwendung der harten γ-Strahlen von Radium (Filter 20 cm Eisen) ergaben sich die in Tabelle II mitgeteilten Ausschlagszahlen. Der

Tabelle II.

Resteffekt und Empfindlichkeit von Zählrohren aus verschiedenem Material.

Material	Zahl der Ausschläge unter 20 cm Eisen (Resteffekt)	Zahl der Ausschläge unter Einwirkung von γ-Strahlen
Paraffin . .	21	58
Aluminium	34	60
Eisen . . .	28	74
Nickel . . .	27	70
Messing . .	28	73
Zink	29	66
Blei	34	107

Apparat befand sich dabei unter einem allseitigen Eisenpanzer von 20 cm Dicke, um die Strahlung des Mauerwerks usw. wenigstens teilweise auszuschalten. In Spalte 2 ist der unter dem Panzer noch verbleibende Resteffekt, in Spalte 3 der Radiumeffekt nach Abzug des Resteffekts eingetragen. Man erkennt eine systematische Zunahme der Ausschlagszahl mit der Ordnungszahl der Substanz, sowohl bei dem Resteffekt wie bei dem Radiumeffekt. Nur Aluminium macht bezüglich des Resteffekts eine Ausnahme, in dem es eine um etwa 30 Proz. höhere Ausschlagszahl zeigt als zu erwarten ist. Dieser Effekt, der sich bei drei verschiedenen Proben von Aluminium zeigte und mit der Dicke der Aluminiumschicht anwuchs, könnte schon durch einen Radiumgehalt von 10^{-12} g pro g Aluminium erklärt werden. Es sollen jedoch noch weitere Versuche zur Klärung des Effektes ausgeführt werden.

Bemerkenswert ist ferner, daß die Richtungsasymmetrie in der Emission der sekundären β-Strahlen auch beim Zählrohr sehr deutlich in Erscheinung tritt, wenn man die Wandung aus

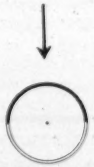


Fig. 6. Zählrohr zum Nachweis der Richtungsasymmetrie sekundärer β-Strahlen.

zwei verschiedenen Metallen herstellt. Wir haben z. B. in den Karussellapparat ein Zählrohr eingesetzt, dessen Wandung der Länge nach zur Hälfte aus Aluminium, zur Hälfte aus altem Ra D-freien Blei bestand (Fig. 6). Durchsetzten die in Pfeilrichtung kommenden γ-Strahlen zuerst die Aluminiumschicht und dann die Bleischicht, so war die Ausschlagszahl um 50 Proz. größer als wenn die Durchstrahlung in umgekehrter Reihenfolge erfolgte. Dabei war durch ein vorgeschaltetes Blei- bzw. Aluminiumblech dafür gesorgt, daß die Absorption der primären γ-Strahlen in beiden Fällen dieselbe war.

Eine ähnliche Asymmetrie haben wir bei der durch 5 cm Blei gefilterten Höhenstrahlung nicht feststellen können, was auch ganz verständlich ist, da die Höhenstrahlung nach neuen Versuchen von Bothe und Kolhörster[1]) korpuskularer Natur zu sein scheint.

1) W. Bothe und W. Kolhörster, Naturwissenschaften **17**, 271, 1929.

§ 5. Absolutzahl der Ausschläge. Die Unabhängigkeit der Ausschlagszahl von Gasdruck und Gasart sowie das Vorhandensein eines größeren Spannungsbereiches, innerhalb dessen die Ausschlagszahl konstant bleibt, lassen es zum mindesten wahrscheinlich erscheinen, daß die eintretenden β-Teilchen in ihrer Gesamtheit erfaßt werden. Wir konnten aber auch mit dem Zählrohr einen ähnlichen Koinzidenzversuch durchführen, durch den früher der eine von uns[1]) das quantitative Arbeiten des Spitzenzählers nachweisen konnte.

Die Apparatur bestand aus zwei konzentrischen Zählrohren; das innere war ein sehr dünnwandiges Aluminiumrohr von 1 cm Durchmesser, das äußere hatte ringförmigen Querschnitt und war mit vier Drähten versehen (Fig. 7).

Fig. 7. Koinzidenzzähler.

Eine harte β-Strahlung, von Radium bzw. von der Höhenstrahlung herrührend, wurde durch die Zählrohre hindurchgeschickt. Falls die Zählrohre wirklich quantitativ zählen und genügend lang sind, sollte jeder Ausschlag im inneren Zählrohr von einem Ausschlag im äußeren Ringzähler begleitet sein. Denn jeder β-Strahl, der von außen kommend in das innere Zählrohr eindringt, muß ja den Ringzähler durchsetzen, ebenso wie auch jeder im inneren Zählrohr entstehende β-Strahl durch das dünnwandige Aluminiumrohr hindurch in den Ringzähler gelangt. Aus der Zahl der tatsächlich auftretenden Koinzidenzen kann man dann auf den Wirkungsgrad des Zählrohrs schließen. Bei den von uns durchgeführten Versuchen wurden die Ausschläge der beiden Zähler unmittelbar durch relais-betätigte Schreiber auf demselben laufenden Papierstreifen registriert. Dabei ergeben sich die in Tab. III eingetragenen Zahlen. Bei Beurteilung dieser Zahlen ist zu beachten, daß der Ringzähler, wie durch besondere Messungen festgestellt wurde, infolge der ungünstigen Feldverteilung nur 40 Proz. der β-Strahlen registrierte, die man mit einem normalen Zähler der gleichen Oberfläche erhielt. Außerdem traf ein Teil der im inneren Zählrohr ausgelösten und dort registrierten β-Strahlen auf die Hartgummistopfen und gelangte dadurch im Außenzähler nicht zur Beobachtung; auch war damit zu rechnen, daß einige Strahlen (darunter auch die im Innenzähler etwa registrierten α-Strahlen) das Aluminiumrohr nicht zu durchdringen vermochten. Andererseits war aber zu beachten, daß bei der Auswertung des Registrierstreifens zwei Ausschläge, die einander sehr rasch folgten (scheinbare Koinzidenz) nicht ohne weiteres von einer wirklichen Koinzidenz unterschieden werden konnten. Zur Feststellung des hierdurch bedingten Fehlers wurde auf dem Registrierstreifen außer der Häufigkeit des Intervalls Null auch die Häufigkeit eines zweiten, an sich beliebigen Intervalls ausgezählt. Die Auszählung zeigte, daß unter den in der letzten Spalte der Tab. III eingetragenen Koinzidenzen 15 bzw. 20 als „scheinbare Koinzidenzen" aufzufassen waren.

Tabelle III.

Koinzidenzversuch.

Erregende Strahlung	Ausschlagszahlen		Koinzidenzen
	Innenzähler	Außenzähler	
Höhenstrahl. u. Eigenstrahlung	360	740	139
γ-Strahlung u. Eigenstrahlung	640	1218	222

Berücksichtigt man alle angegebenen Korrektionen, so darf wohl mit Bestimmtheit gesagt werden, daß ein normales Zählrohr auch schnelle Elektronen nahezu quantitativ registriert. Ein Beweis, daß wirklich jedes einzelne Teilchen ausnahmslos gezählt wird, konnte allerdings nicht erbracht werden und dürfte auch schwer zu führen sein. Irgendein Grund für eine entgegengesetzte Annahme liegt aber auch nicht vor.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Mittel, die sie uns für diese Untersuchungen zur Verfügung gestellt hat, sowie für das Forschungsstipendium, das dem einen von uns gewährt wurde.

Kiel, Physikalisches Institut der Universität, im Juni 1929.

(Eingegangen 17. Juli 1929.)

1) H. Geiger, Ann. d. Phys. **44**, 813, 1914.

Dosierung von Radiumpräparaten mit dem Elektronenzählrohr nach der γ-Strahlmethode.

Von Hans Neufeldt.

Einleitung.

Die kleinste Menge Radium, die durch Vergleich seiner γ-Strahlung mit der eines Normalpräparats bestimmt werden kann, beträgt etwa 10^{-2} mg[1]). Durch Verfeinerung der Methode konnte Bothe noch $2 \cdot 10^{-3}$ mg nachweisen[2]). Bei der hohen Empfindlichkeit des von Geiger und Müller[3]) angegebenen Elektronenzählrohres war zu erwarten, daß damit noch weit kleinere Mengen von Radium dosiert werden könnten. Auf Anregung von Herrn Prof. Geiger habe ich die folgenden Messungen ausgeführt.

Um die von dem Präparat allseitig ausgesandten γ-Strahlen nach Möglichkeit auszunutzen, wurde ein Zählrohr konstruiert, bei dem das

Präparat in der Mitte untergebracht werden konnte. Die Figur zeigt dieses Rohr im Querschnitt. Der Innendurchmesser beträgt 1 cm, der Außendurchmesser 4 cm, die wirksame Länge ist 5 cm. Zwischen den beiden konzentrischen Zylindern befinden sich 4 Drähte von 0,2 mm Durchmesser.

Die Empfindlichkeit dieses Ringzählers war wegen der unsymmetrischen Feldverteilung allerdings nicht ganz so groß wie bei einem Rohr, bei dem sich der Draht in der Achse befindet, doch war dieses für die folgenden Messungen ohne Belang.

Das zu messende Präparat wurde in die Mitte des Rohres gebracht und die Zahl der im Ringzähler ausgelösten Sekundärelektronen bestimmt. Dabei war das Präparat mit einem 2 mm starken Mantel aus altem Blei umgeben, um die β-Strahlung zu absorbieren. Die Messung wurde mit 3 Präparaten ausgeführt, die durch Abwägung geeigneter Mengen eines radioaktiven Salzes hergestellt waren. Der Radiumgehalt dieses Salzes war früher zu $5{,}77 \cdot 10^{-5}$ mg pro g Substanz bestimmt worden. In Spalte 1 und 2 der Tabelle I sind Substanz- und Radiumgehalt der Präparate, in Spalte 3 die im Mittel beobachteten Ausschlagszahlen angegeben. Diese Zahlen sind, wie man aus Spalte 4 ersieht, dem Radiumgehalt proportional.

Tabelle I.

Gehalt und Aktivität der benutzten Präparate.

Präparat	1. Substanz mg	2. Radium mg	3. Teilchen pro Min.	4. Teilchenzahl pro Min. u. mg
I	216,2	$1{,}25 \cdot 10^{-5}$	44,1	$35{,}3 \cdot 10^5$
II	103,8	$5{,}94 \cdot 10^{-6}$	22,7	$35{,}7 \cdot 10^5$
III	20,8	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	4,2$_5$	$36{,}7 \cdot 10^5$

Es ist ohne weiteres verständlich, daß die Genauigkeit der Messung in hohem Grade von der Größe des „Natürlichen Effektes" beeinflußt wird. Um diesen nach Möglichkeit herabzudrücken, war das Zählrohr in einer Bleikammer von etwa 10 cm Wandstärke untergebracht. Während bei dem Präparat I der natürliche Effekt (25,3 Teilchen/Minute) noch kleiner als der Radiumeffekt war, überwiegt er bei dem kleinsten gemessenen Präparat III schon erheblich. Es ist natürlich, daß in diesem Falle die Messungen über relativ lange Zeiten ausgeführt werden mußten, damit der Differenzwert einigermaßen Sicherheit erhält. Eine automatische Zählapparatur, wie sie z. B. schon von Curtiss[1]) angewandt wurde, war hier sehr zweckmäßig und hat sich gut bewährt.

Zur Beurteilung der erreichten Genauigkeit dienen die in Tabelle II gemachten Angaben. Spalte 2 enthält die mit und ohne Präparate in gleichen Zeiten beobachteten Ausschlagszahlen N_{1+2} und N_2. Spalte 3 zeigt den mittleren Fehler der Differenz N_1 beider Zahlen, der nach Bothe gegeben ist durch $\sqrt{N_{1+2} + N_2}$. In Spalte 4 ist schließlich dieser Fehler in Prozenten von N_1 wiedergegeben. Ein Präparat von 10^{-6} mg kann also durch Messung der γ-Strahlung mit dem Elektronenzählrohr mit einer Genauigkeit von etwa 10 Proz. bestimmt werden, wenn man, einschließlich der Beobachtung des natürlichen Effekts 6 Stunden auf die Ausführung der Messung verwendet. Die mittleren Fehler für die Präparate I und II beziehen sich auf eine Meßdauer von $1^1/_2$ Stunden. Bei der Sicherheit und Konstanz, mit der das Elektronenzählrohr arbeitet, läßt sich jedoch durch Verlängerung der Meßreihen die Meßgenauigkeit noch erheblich steigern.

Es wurde auf zweierlei Weise versucht, die für diese Untersuchungen verwandten Präparate an den kleinsten im Institut vorhandenen Stan-

1) Siehe z. B. Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik., 15. Aufl., S. 756.

2) W. Bothe, Physik. Zeitschr. **16**, 33, 1915. Siehe auch W. A. Sokolow, Zeitschr. f. Phys. **54**, 385, 1929.

3) H. Geiger u. W. Müller, Physik. Zeitschr. **29**, 839, 1928.

1) Siehe F. Curtiss, Phys. Rev. **31**, 1060, 1928.

Tabelle II.

Beurteilung der erreichten Meßgenauigkeit.

Präparat	1. Teilchenzahl pro Minute	2. Gesamtzahl der Ausschläge $N_{1+2} - N_2 = N_1$	3. mittlerer Fehler	4. mittlerer Fehler in Proz.
I	44,1	3080 − 1124 = 1956	65,0	3,3
II	22,7	2159 − 1139 = 1020	57,4	5,6
III	4,42	5943 − 5060 = 883	105,0	11,9

dard von 0,103 mg Radium anzuschließen, um festzustellen, ob in der Dosierung des für die Messungen benutzten Salzes ein ernstlicher Fehler unterlaufen sein konnte.

1. In der ersten Methode wurden 12,11 g desselben Salzes, aus dem die obigen Präparate hergestellt waren, in ein Glasrohr eingeschlossen. Dieses Präparat wurde in 10 bzw. 20 cm Abstand von einem Elektronenzählrohr aufgestellt, dessen Durchmesser 1,5 cm und dessen wirksame Länge 4,0 cm betrug. Es ergaben sich abzüglich des natürlichen Effekts 24,5 bzw. 6,03 Teilchen pro Minute. Es wurde dann die Radiumnormale in 1 m Entfernung aufgestellt, wobei sich eine Ausschlagszahl von 39,3 Teilchen/Minute ergab. Nimmt man an, daß das quadratische Entfernungsgesetz annähernd gilt, so bestimmt sich der Gehalt des Salzes zu $5{,}2_2 \cdot 10^{-5}$ mg Radium pro g Substanz, also zu einem etwa 10 Proz. kleineren Betrag als der in Tabelle I zugrunde gelegte Wert. In Anbetracht der erwähnten Unsicherheit des quadratischen Abstandsgesetzes kann keine bessere Übereinstimmung erwartet werden.

2. Bei der zweiten Methode wurde die Frage folgendermaßen gelöst. Die Radiumnormale von 0,103 mg ergab in einem Abstand von 100 cm von dem in der Figur dargestellten Zählrohr 117,9 Teilchen/Minute. Daraus folgt für 1 mg und den Quadratzentimeter Oberfläche die Ausschlagszahl von 15,0 Teilchen/Minute. Für das Präparat I wurden 44,1 Teilchen/Minute gezählt (siehe Tabelle I). Wird berücksichtigt, daß für ein Präparat im Inneren des Zählrohres wegen dessen endlicher Länge auf die Raumwinkel beider Metallzylinder $2 \cdot 4\pi$ nur 88 Proz. der ausgesandten Strahlen gezählt werden, so folgt für den Radiumgehalt des Salzes $x_{mg} = 44{,}1/15{,}0 \cdot 8\pi \cdot 0{,}88 \cdot 100^2 = 1{,}32_8 \cdot 10^{-5}$ mg pro g Substanz. Dieser Wert ist um etwa 5 Proz. größer als der oben zugrunde gelegte Wert.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Untersuchung wurde gezeigt, daß bei Verwendung des Elektronenzählrohres Radiummengen bis herab zu 10^{-6} mg noch mit einer Genauigkeit von etwa 10 Proz. nach der γ-Strahlmethode dosiert werden können. Das bedeutet etwa eine 1000mal so große Empfindlichkeit als bei den bisher angegebenen Methoden. Der Zeitaufwand für eine solche Dosierung beträgt etwa 6 Stunden. Die Registrierung der Ausschläge wird durch Verwendung einer automatischen Zählapparatur wesentlich erleichtert.

Kiel, Institut f. Experimentalphysik, Juli 1929.

(Eingegangen 17. Juli 1929.)

Über Potentialschwellen und radioaktiven Zerfall in der Quantenmechanik.

Von E. H. Kennard.

Es wird zuweilen angenommen, daß eine Partikel von der Energie W, welche von einer Schwelle umgeben ist, innerhalb welcher das Potential von allen Seiten zu einem Maximalwert $V_0 > W$ ansteigt, gemäß der klassischen Theorie diese Schwelle nicht passieren könne, während ihr dies nach der Quantenmechanik möglich sei. Dies ist jedoch nicht ganz richtig, denn es ist zunächst in der Quantenmechanik nicht möglich, die angegebenen Bedingungen zu verwirklichen. Die Partikel könnte natürlich definitiv in eine solche Schwelle gesetzt werden, aber in diesem Falle würde ihre Energie mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit über alle möglichen Werte verteilt sein, einschließlich solcher Werte, die viel größer als V_0 sind. Andererseits könnte auch angenommen werden, daß die Energie bestimmt kleiner als V_0 ist; dann besteht aber eine Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Partikel sich bereits zu Beginn außerhalb der Schwelle befindet. Beide Grenzfälle können aber nicht gleichzeitig erfüllt sein; wir haben hier einen Fall der Unbestimmtheitsrelation von Heisenberg vor uns, wonach Energie und Ort unvertauschbare Größen sind und nicht gleichzeitig bestimmt werden können.

Die bloße Möglichkeit, daß die Partikel die Schwelle passiert, steht aber nicht im Widerspruch zur klassischen Theorie. Hingegen scheint aber die Wahrscheinlichkeit für das Durchlaufen der Schwelle in der neuen Theorie viel größer zu sein; die Partikel macht hier in höherem Maße Gebrauch von ihrer beschränkten Möglichkeit, die Schwelle zu passieren.

Ein allgemeiner Beweis für diese Behauptung würde eine wahrscheinlich ziemlich ausführliche Erörterung der Eigenschaften von Differential-

gleichungen und deren Eigenfunktionen erfordern. Wenn man die Partikel mit Sicherheit in das Innere der Schwelle setzt, muß man annehmen, daß außerhalb der Schwelle überall $\psi\psi^* = 0$ und folglich $\psi = 0$ ist. Dazu müßte gezeigt werden, daß, falls der Wellenskalar ψ in die Reihe

$$\psi = \sum_n c_n u_n(q, W_n)$$

nach den Eigenfunktionen u_n, die den Quantenenergien W_n entsprechen, entwickelt wird, nicht alle c_n, für welche $W_n > V_0$ ist, verschwinden können. Nehmen wir umgekehrt an, daß die Koeffizienten doch in dieser Art verschwinden, so müßten wir zeigen, daß dann ψ nicht überall außerhalb eines begrenzten Raumgebietes verschwinden kann.

Anstatt diesen allgemeinen Beweis zu führen, wollen wir diese Frage mit einem sehr einfachen Beispiel (welches von Hund stammt) in Zusammenhang bringen. Es besteht wenig Grund, daran zu zweifeln, daß diese Schlüsse auch im allgemeinen Fall Gültigkeit behalten.

Wir betrachten ein Teilchen, das sich in einer Dimension bewegt und eine potentielle Energie V hat, die überall unendlich ist mit Ausnahme eines Bereiches, der aus zwei „Mulden" besteht, jeder von der Breite l, in welchen $V = 0$, und die getrennt sind durch eine Schwelle von der Breite L, wo $V = V_0$ ist. Nach der klassischen Theorie könnte sich ein Teilchen in der linken Mulde mit der Energie $W = < V_0$ aufhalten und könnte dann niemals auf die Schwelle, noch in die andere Mulde, gelangen. Die Eigenlösungen der Schrödinger-Gleichung für diesen Fall

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(W - V)\psi = 0$$

kann man schreiben:

$$u_n(x, W_n) = \gamma_n \sin a_n x$$

in der linken Mulde

$$= \gamma_n' e^{-b_n(x-l)} + \gamma_n'' e^{-b_n(l+L-x)}$$

in der Schwelle

$$= \gamma_n' \sin a_n (2l + L - x)$$

in der rechten Mulde,

wobei:

$$a_n = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mW_n} \quad ; \quad b_n = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2m(V_0 - W_n)}$$

$$b_n \operatorname{tau} a_n l = -a_n \frac{l \pm e^{-b_n L}}{l \mp e^{-b_n L}}$$

$$\gamma_n'' = \gamma_n \sin a_n \frac{l}{l \pm e^{-b_n L}}$$

$$\gamma_n''' = \pm \gamma_n'', \gamma' = \pm \gamma_n.$$

Das Plus- und Minuszeichen erscheint abwechselnd für wachsendes W_n; γ_n ist bestimmt durch

$$\int u_n^2 dx = 1$$

und ist von der Größenordnung $\frac{1}{\sqrt{l}}$. Für $W_n > V_0$ sind die e-Potenzen durch sin und cos zu ersetzen.

Die Koeffizienten in der Reihe

$$\psi = \sum_n c_n u_n(x, W_n) e^{\frac{2\pi i}{h} W_n t}$$

können jetzt leicht so bestimmt werden, daß zu Beginn ($t = 0$) überall $\psi = 0$ ist außer in der linken Mulde. Man kann z. B. schreiben:

$$c_n \int_0^l \psi_0 u_n dx = \int_0^l (1/\sqrt{l}) u_n dx = \gamma_n' (1 - \cos a_n l)/a_n \sqrt{l}.$$

Diese Reihen können jedoch nicht abbrechen, da eine endliche Zahl ihrer Summanden in keinem Bereich der x-Achse bis zum Werte Null herabsinken kann. Daher werden alle Werte von W_n auftreten, wie schon oben angegeben wurde. Die mittlere Wahrscheinlichkeit, die Partikel in einem Bereich von x zu finden, etwa $x_1 < x < x_2$, ist dann

$$\frac{1}{t}\int_0^t \int_{x_1}^{x_2} \psi\psi^* dt dx = \sum_n c_n^2 \int_{x_1}^{x_2} u_n^2 dx.$$

Aus der Symmetrie der Funktionen folgt, daß diese Wahrscheinlichkeit sowohl für die rechte Mulde ($x_1 = 1 + L$, $x_2 = 2l + L$) und für die linke ($x_1 = 0$, $x_2 = l$) denselben Wert hat, so daß die Wahrscheinlichkeit, die Partikel in einer der beiden Mulden aufzufinden, für beide gleich groß ist, ganz unabhängig von der Höhe der Schwelle. In diesem Umstand sehen wir den wirklichen Unterschied von der klassischen Theorie; beide Mulden sind gleichberechtigt, wie klein auch die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer Energie sei, die ausreicht, um die Schwelle zu übersteigen.

Vollständigkeitshalber mag noch erwähnt werden, daß mit $L \to \infty$ die W_n paarweise gleich werden, wobei jeweils die zu je einem Paare gehörigen Eigenfunktionen symmetrisch bzw. antisymmetrisch sind; in der Reihe für ψ heben sich jeweils die Funktionen der einzelnen Paare in der anderen Mulde zu Beginn beinahe auf, und, da ihre Frequenzen beinahe gleich sind, verschwindet dieses sich gegenseitige Aufheben nur sehr langsam. Sind daher die Mulden weiter voneinander entfernt, so vergeht eine genaume Zeit, bevor die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in der anderen Mulde aufzufinden, einen merklichen Wert annimmt.

Eine geringe Wahrscheinlichkeit, das Teilchen

auf der Schwelle zu finden, wo man in der klassischen Theorie seine potentielle Energie mit V_0 bezeichnet hätte, besteht natürlich immer; dies ist sogar gültig, wenn seine Energie genau zu $W_n < V_0$ (d. h. $\psi = u_n$) festgesetzt ist. Wie ersichtlich, haben wir es hier nur mit einem anderen Fall der Nichtvertauschbarkeit von Energie und Ort zu tun; die Funktion V, die für die beobachteten Werte der Koordinaten errechnet wurde, verdient eigentlich nicht den Namen Energie — um einen Wert der potentiellen Energie zu bekommen, müssen wir die Beobachtung so anordnen, daß wir diese Größe unter Verzicht auf eine gleichzeitige Ortsbestimmung messen.

Die diskutierten Eigenschaften mechanischer Systeme scheinen nur für die interessante Theorie des radioaktiven Zerfalls, die kürzlich von Gamow (Zeitschr. f. Phys. **52**, 496, 1929), Gurney und Condon und G. P. Thomson (Phil. Mag. **7**, 405, 1929) entwickelt wurde, von Bedeutung zu sein. In diesen Theorien nimmt man an, daß der Kernzustand teilweise durch ein α-Teilchen, welches sich innerhalb einer Potentialschwelle befindet, beschrieben werden kann. Die Tatsache, daß das α-Teilchen anfänglich sicher innerhalb des Kernes sich befindet, später aber außerhalb desselben auftreten kann, bedeutet, daß die Kernenergie nicht bestimmt ist; jedenfalls kann der Zerfallsprozeß nicht aus einem Sprung von einem scharfen Quantenzustand in einen anderen ebensolchen bestehen, denn in dem neuen Zustand haben wir ein bewegtes Teilchen als Bestandteil des Systems, während in einem bestimmten Quantenzustand eines Systems gemäß den gewöhnlichen angewandten Prinzipien nur eine statistische Wahrscheinlichkeitsfunktion $\psi\psi^*$ und keine Anzeichen irgendwelcher Bewegung (Energie und Bewegung sind nach der Unbestimmtheitsrelation nicht gleichzeitig angebbar) vorhanden sind. Thomson schlägt eine Unbestimmtheit in der Energie des Kernes vor, um so das kontinuierliche β-Strahlenspektrum zu erklären.

Es ist daher wahrscheinlich, daß ein radioaktiver Kern nicht einfach durch eine Eigenfunktion, sondern durch eine allgemeinere Lösung der Wellengleichung beschrieben wird. Ist der Kern in der Lage, ein α-Teilchen zu emittieren, so breitet sich dieses Wellenpaket kontinuierlich bis ins Unendliche im Raume der α-Partikel aus; im Falle eines Atomes, wie z. B. Uran, geht dieser Prozeß so langsam vor sich, daß er ganze geologische Perioden beansprucht. Die Anwendung des Erhaltungssatzes im Raume der Partikel liefert die bekannte Gleichung

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d}{dt}\int \psi\psi^* = -\frac{h}{4\pi i}\int (\psi^* \nabla\psi - \psi\nabla\psi^*)_n \, dS,$$

wo die Oberfläche S den Kern umschließt. $-\frac{dP}{dt}$ stellt natürlich die Wahrscheinlichkeit pro sec dafür dar, daß das α-Teilchen im Innern von S verschwindet und außerhalb desselben auftritt. Die Gleichung ist somit einfach Gamows Formel für die Wahrscheinlichkeit des radioaktiven Zerfalls. In Übereinstimmung mit der hier vorgeschlagenen Ansicht und im Gegensatz zu Gamows offenbarer Meinung (vgl. auch Kudar, Zeitschr. f. Phys. 52) scheint die Formel hier aus bekannten Quantenprinzipien, ohne zusätzliche Postulate, zu folgen.

Eine andere Möglichkeit wäre die, daß der zerfallende Kern einen Übergang zwischen zwei mehr oder weniger unbestimmten Niveaus des kontinuierlichen Spektrums ausführt. Die Theorie solcher Übergänge ist jedoch noch sehr unvollständig, soweit es sich um die Bewegung von Partikeln handelt.

(Eingegangen 5. Juli 1929.)

Diamagnetismus und Wellenmechanik.

Von Francis Bitter.

Einleitung.

Ein inhomogenes Magnetfeld übt auf jeden Körper eine Kraft aus, deren Größe und Richtung von der Beschaffenheit der Materie abhängt. Wird der Körper in das Feld hineingezogen, so heißt er ferro- oder paramagnetisch; wird er dagegen von den Feld abgestoßen, so wird er diamagnetisch genannt. Die Kraft wirkt auf die Bestandteile des Körpers — Atome, Moleküle, teilweise auch auf freie Elektronen. Da freie magnetische Ladungen nicht vorkommen, wirkt die Kraft auf magnetische Dipole, deren Stärke durch ein magnetisches Moment (Ladung mal Entfernung) gemessen wird. Als Folge des elektrischen Baus der Materie findet man, daß in jedem Körper, wenn er in ein magnetisches Feld gebracht wird, ein magnetisches Moment erzeugt wird, in derselben Weise wie ein Strom in einem geschlossenem Leiter. Die Orientierung des Moments ist dem Felde entgegengesetzt; die potentielle Energie nimmt mit der Feldstärke zu, die mechanische Kraft des Feldes wirkt abstoßend, und die Wirkung ist diamagnetisch. Eine solche Kraft wirkt auf jeden Körper. Hat ein Atom aber ein magnetisches Moment schon vor Erzeugung des Magnetfeldes, ein sogenanntes permanentes Moment, so superponiert sich eine

zweite Kraft auf die obenerwähnte, deren Größe von der Orientierung dieses Moments in dem Felde abhängt. In einem Aggregat von Atomen bewirkt das Feld eine statistische Orientierung, so daß das resultierende Moment in die Feldrichtung fällt (oder mindestens eine Komponente in dieser Richtung hat). Die Energie nimmt mit der Feldstärke ab, die Kraft zieht den Körper in das Magnetfeld, und die Wirkung ist para- oder ferromagnetisch. In den meisten Fällen wo ein permanentes Moment der Atome vorhanden ist, überwiegt der Paramagnetismus weit den unterliegenden Diamagnetismus, und dieser kann daher vernachlässigt werden.

Wir wollen uns in dem Folgenden mit der universalen Eigenschaft der Materie, dem Diamagnetismus, beschäftigen, und untersuchen, was die Wellenmechanik über denselben aussagt.

Ableitung der Formeln.

Zur Ableitung der diamagnetischen Eigenschaften der Materie gehen wir von einem Molekülmodell aus von dem wir verlangen, daß es die Beschaffenheit des Moleküls in allen möglichen Zuständen darstellt — also, Grundzustand, angeregte Zustände, und ionisierte Zustände. Die Aufgabe besteht darin, sein magnetisches Moment im Magnetfelde, besonders im Grundzustand, zu berechnen. Weiterhin benötigt man Annahmen über die gegenseitigen Wirkungen der Moleküle um zu den Eigenschaften der Materie zu kommen. Wir behandeln vorläufig Moleküle ohne permanentes Moment.

Die Schrödingersche Gleichung für s-Teilchen, deren Masse und Ladung mit m_j, e_j, bezeichnet sind, lautet

$$\sum_{j=1}^{s} \frac{1}{m_j} \nabla_j^2 \psi + \frac{8\pi^2}{h^2}(W - V)\psi = i\frac{4\pi e_j}{h m_j c} \mathfrak{A}_j \cdot \nabla_j \psi + \frac{8\pi^2 e_j^2}{m_j h^2 c^2} \mathfrak{A}_j^2 \psi , \tag{1}$$

wo die Lage des Teilchens m_j, e_j, durch die Koordinaten x_j, y_j, z_j gegeben ist:

$$\triangle_j^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2} ,$$

$$\nabla_j \equiv \frac{\partial}{\partial x_j}\mathfrak{i} + \frac{\partial}{\partial y_j}\mathfrak{j} + \frac{\partial}{\partial z_j}\mathfrak{k} ;$$

$\mathfrak{i}$, $\mathfrak{j}$, $\mathfrak{k}$ sind Einheitsvektoren in den Richtungen der x, y, z Achsen. $\mathfrak{A}_j$ ist das Vektorpotential des Magnetfeldes im Punkte x_j, y_j, z_j. Für ein homogenes Feld ist $\mathfrak{A}_j = \frac{1}{2}\mathfrak{H} \times \mathfrak{r}$. i, h, c haben die gewöhnlichen Bedeutungen: $\sqrt{-1}$, Planck'sches Wirkungsquantum und Lichtgeschwindigkeit. V ist die potentielle Energie. Wir wollen in erster Näherung die magnetische Wirkung der Kerne wegen ihrer relativ großen Masse vernachlässigen. Später werden wir diesen Punkt weiter diskutieren. Die Kerne sind also in ihren Gleichgewichtslagen im Grundzustand im Raume festgehalten, und $e_j = e$, $m_j = m$, gleich Ladung und Masse der Elektronen. Unser Ausgangspunkt ist die Lösung der obigen Gleichung mit $H = 0$, und infolgedessen mit der rechten Seite gleich Null. Wir kennen also alle Eigenwerte $W_0(n)$ für die die Gleichung Lösungen hat, die überall eindeutig und stetig sind, sowie auch die zugehörigen Eigenfunktionen $\psi_0(n)$. n bedeutet die Gesamtheit der Quantenzahlen, die einen Eigenwert der Gleichung und einen Zustand des Moleküls festsetzen. Ferner brauchen wir den Ausdruck für den Strom, der in die Theorie eingeht als Folge der Unvernichtbarkeit der elektrischen Ladung.

$$\mathfrak{s} = \sum_{j=1}^{s} \frac{e h}{4\pi m i}(\bar{\psi}\nabla_j\psi - \psi\nabla_j\bar{\psi}) - \frac{e}{mc}\mathfrak{A}_j\psi\bar{\psi} . \tag{2}$$

Daraus folgt nach der klassischen elektromagnetischen Theorie für das magnetische Moment $\mathfrak{m}$.

$$\mathfrak{m} = \frac{1}{2c}\int \sum_j \mathfrak{r}_j \times \mathfrak{s}_j \, d\tau_j \tag{3}$$

wo $d\tau_j$ das Volumenelement $dx_j\, dy_j\, dz_j$ bedeutet, und die Integration sich über den ganzen unendlichen Raum erstreckt.

Zur Berechnung des Moments (3) suchen wir Lösungen von (1) in der Form

$$\psi(n) = \psi_0(n) + H\psi_1(n) + H^2\psi_2(n) \tag{4}$$

$$W(n) = W_0(n) + HW_1(n) + H^2 W_2(n) . \tag{5}$$

Da $\mathfrak{m}$ empirisch immer proportional mit der ersten und nicht etwa der zweiten Potenz der Feldstärke ist, vernachlässigen wir das letzte Glied in der Entwickelung (4). Die Energie ist durch den Ausdruck $\mathfrak{m} \cdot \mathfrak{H}$ gegeben, und im diamagnetischen Falle ist $\mathfrak{m}$ selbst proportional H, und daher W_1 in (5) gleich Null. Wir wenden die gewöhnliche Störungstheorie an, indem wir die zu findende Eigenfunktion sowie das Störungsglied nach den Eigenfunktionen des ungestörten Problems entwickeln. Diese Entwickelung besteht im allgemeinen aus einer Summe und einem Integral, das dem kontinuierlichem Spektrum entspricht. Wir schreiben jedoch nur die Summe an, da das Integral als Summe mit unendlich kleinem Intervall angesehen werden

kann.

$$\psi(n) = \sum_l A_l^n \psi_0(l) \qquad \psi_1(n) = \sum_{l \neq n} A_l^n \psi_0(l) \tag{6}$$

$$i\beta \sum_{j=1}^{s} \mathfrak{r}_j \times \nabla_j \psi_0(n) = \sum_l \mathfrak{M}_l^n \psi_0(l) \tag{7}$$

$$\mathfrak{M}_l^n = i \int \sum_{j=1}^{s} \beta \psi_0(l) \mathfrak{r}_j \times \nabla_j \psi_0(n) \, d\tau ;$$

$$\beta = \frac{eh}{4\pi mc} .$$

$\mathfrak{M}_l^n$ ist also das magnetische Moment, das mit dem Quantensprung n, l verbunden ist. Das rechte Glied der Gleichung (1) kann, unter Vernachlässigung des zweiten Gliedes mit H^2 geschrieben werden

$$\sum_{j=1}^{s} i \frac{4\pi e}{hmc} \mathfrak{A}_j \cdot \nabla_j \psi_0$$

$$= \sum_{j=1}^{s} i \frac{8\pi^2}{h^2} \frac{eh}{4\pi mc} \mathfrak{H} \times \mathfrak{r}_j \cdot \nabla_j \psi_0 \tag{8}$$

$$= \sum_{j=1}^{s} \frac{8\pi^2}{h^2} \beta \mathfrak{H} \cdot \mathfrak{r}_j \times \nabla_j \psi_0 ,$$

also gleich

$$\frac{8\pi^2}{h^2} \sum_l \mathfrak{H} \cdot \mathfrak{M}_l^n \psi_0(l) .$$

Nun setzen wir die Entwickelungen (6) und (8) in (1) ein, und finden, durch Vergleich der Koeffizienten gleicher Funktionen, unter Vernachlässigung aller Terme mit H^2, und bei Berücksichtigung der Gleichung

$$\sum_{j=1}^{s} \frac{1}{m_j} \nabla_j^2 \psi_0(n) = -\frac{8\pi^2}{h^2} (W_0(n) - V) \psi_0(n)$$

$$A_l^n = \frac{\mathfrak{H}_0 \cdot \mathfrak{M}_l^n}{W_0(n) - W_0(l)} . \tag{9}$$

$\mathfrak{H}_0$ bedeutet den Vektor in Richtung von $\mathfrak{H}$ mit der Absolutgröße Eins. Der Ausdruck für $\psi_1(n)$ ist jetzt nach (6) gefunden. Wir setzen ihn in (3) ein, und finden schließlich für $\mathfrak{m}$

$$\mathfrak{m}(n) = 2 \sum_{l \neq n} \frac{|\mathfrak{H} \cdot \mathfrak{M}_l^n \mathfrak{M}_l^n|}{W_0(l) - W_0(n)}$$

$$- \sum_{j=1}^{s} \frac{e^2}{4mc^2} \int \mathfrak{r}_j \times \mathfrak{H} \times \mathfrak{r}_j \psi_0(n) \overline{\psi_0}(n) \, d\tau_j . \tag{10}$$

Diesen Ausdruck wollen wir weiter umschreiben und diskutieren. Der Bequemlichkeit halber schreiben wir ihn in die Form eines Vektoroperators $\Phi(n)$, und lassen den Index n weg; wir betrachten also nur den Grundzustand n.

$$\mathfrak{m} = \Phi \cdot \mathfrak{H} \tag{11}$$

wo Φ folgende Bedeutung hat,

$$\begin{aligned} \Phi = {} & \mu_{11} \mathfrak{i}\mathfrak{i} + \mu_{12} \mathfrak{i}\mathfrak{j} + \mu_{13} \mathfrak{i}\mathfrak{k} \\ & + \mu_{21} \mathfrak{j}\mathfrak{i} + \mu_{22} \mathfrak{j}\mathfrak{j} + \mu_{23} \mathfrak{j}\mathfrak{k} \\ & + \mu_{31} \mathfrak{k}\mathfrak{i} + \mu_{32} \mathfrak{k}\mathfrak{j} + \mu_{33} \mathfrak{k}\mathfrak{k} . \end{aligned} \tag{12}$$

Das Produkt dieses Operators mit einem beliebigen Vektor $\mathfrak{a}$ ist so definiert, daß

$$\begin{aligned} \Phi \cdot \mathfrak{a} = {} & \mu_{11} \mathfrak{i}\mathfrak{i} \cdot \mathfrak{a} + \mu_{12} \mathfrak{i}\mathfrak{j} \cdot \mathfrak{a} + \mu_{13} \mathfrak{i}\mathfrak{k} \cdot \mathfrak{a} \\ & + \mu_{21} \mathfrak{j}\mathfrak{i} \cdot \mathfrak{a} + \ldots + \ldots \\ & + \mu_{31} \mathfrak{k}\mathfrak{i} \cdot \mathfrak{a} + \ldots + \ldots \end{aligned}$$

Nun ist die Gleichung (10) identisch mit (11) wenn

$$\mu_{11} = 2 \sum_l \frac{(M_{lx}^n)^2}{W_0(l) - W_0(n)} - \sum_{j=1}^{s} \frac{e^2}{4mc^2} \int (z_j^2 + y_j^2) \psi_0^2 \, d\tau_j . \tag{13}$$

μ_{22} und μ_{33} bekommt man aus diesem Ausdruck durch zyklische Vertauschung der Koordinaten.

$$\mu_{12} = \mu_{21} = 2 \sum_{l \neq n} \frac{M_{lx}^n M_{ly}^n}{W_0(l) - W_0(n)} + \sum_{j=1}^{s} \frac{e^2}{4mc^2} \int x_j y_j \psi_0^2 \, d\tau_j . \tag{14}$$

Ebenfalls wird $\mu_{23} = \mu_{32}$, und $\mu_{13} = \mu_{31}$, was auch aus der oben erwähnten Substitution folgt. M_{lx}^n bedeutet die x-Komponente des Vektors $\mathfrak{M}_l^n$. Die physikalische Bedeutung der Ausdrücke (13) und (14) diskutieren wir weiter unten. Unabhängig davon gilt (10) für einen beliebigen festen Körper, der ja als großes Molekül mit festgehaltenen Kernen angesehen werden kann. Messungen der μ_{12} usw. an Kristallen können nur dann den einzelnen Molekülen zugeschrieben werden, falls diese als isolierte Individuen fungieren, wie es zum Beispiel für die Ionen in einem Ionengitter angenähert der Fall ist. Sobald sich aber die Moleküle gegenseitig stören (z. B. durch Austausch der Elektronen der verschiedenen Moleküle) kann man von isolierten Individuen nicht mehr sprechen, und man muß den Kristall als Ganzes betrachten. Im isolierten Zustand aber, wie z. B. in Lösungen oder im Dampfzustand, sind die Kerne nicht mehr festgehalten, sondern frei beweglich. Um also Messungen im festen Zustand mit anderen im flüssigen oder gasförmigen Zustand zu vergleichen, brauchen wir den Ausdruck für das induzierte Moment mit freien Kernen als Funktion der μ_{12} usw. Dazu

machen wir vorläufig die Annahme, daß alle Orientierungen des Moleküls im Raume gleich wahrscheinlich sind. Weiter unten ist der Zusammenhang zwischen dieser Annahme und der Richtungsquantelung der Rotation im Magnetfeld klargestellt. Die Mitteilung über alle Orientierungen des Moleküls im Magnetfeld ergibt dann ein Moment $\bar{\mu}$ in Richtung dieses Feldes

$$\bar{\mu} = \frac{1}{3}(\mu_{11} + \mu_{22} + \mu_{33}) H , \qquad (15)$$

oder unter Berücksichtigung von (13) und (14)

$$\bar{\mu} = H \left\{ \frac{2}{3} \sum_{k \neq n} \frac{|M_l^n|^2}{W_0(l) - W_0(n)} - \frac{e^2}{6mc^2} \sum_{j=1}^{s} \int r_j^2 \psi_0^2 \, d\tau_j \right\}.$$

Daraus folgt für die Suszeptibilität

$$\chi = \frac{N\bar{\mu}}{H} ,$$

wo N die Zahl der in Betracht kommenden Moleküle ist

$$\chi = \frac{1}{3}(\mu_{11} + \mu_{22} + \mu_{33}) N = \frac{2N}{3} \sum_{l \neq n} \frac{|M_l^n|^2}{W_0(l) - W_0(n)} - \frac{e^2}{6mc^2} \sum_{j=1}^{s} \overline{r^2} . \qquad (16)$$

Dieser Ausdruck ist identisch mit dem, den van Vleck[1]) aus Heisenbergs Quantenmechanik abgeleitet hat. Wie er dort betont, ist das zweite Glied dasselbe, das man mit klassischen Mitteln ableitet, und kommt hier, weil das erste Glied positiv ist, bloß als obere Grenze für den Diamagnetismus vor. Dazu ist das erste Glied zu addieren das nur dann, aber immer dann verschwindet wenn das Molekül Kugelsymmetrie besitzt, also ein Atom ist. Diese Formel soll nach van Vleck für alle Moleküle unter Vernachlässigung der Glieder mit H^2 gelten. Wir wollen jedoch am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls untersuchen, wie diese Gültigkeit (Annahme gleichförmiger Orientierungsverteilung) zustande kommt. Dazu vernachlässigen wir jetzt die Elektronen, und behandeln das Problem zweier Massenpunkte mit konstanter gegenseitiger Entfernung.

Wir denken uns also die Elektronenwolke auf zwei Punkte kondensiert, deren Massen und Ladungen gleich M_1, M_2, ε_1, ε_2 sind. Die Lage des Systems ist dann durch Angabe zweier Winkel Θ und φ bestimmt. Diese sollen polare Koordinaten seien, mit $\Theta = 0$ in Richtung des äußeren Feldes. Der Koordinatenursprung sei im Schwerpunkt des Systems. Die Gleichung (1) lautet jetzt

$$\nabla_{\omega}^2 S + \frac{8\pi^2 B}{h^2}(W - V) S = i \frac{8\pi^2 B}{h^2}(\beta_1 + \beta_2) \frac{\partial S}{\partial \varphi} H \qquad (17)$$

$$\nabla_{\omega}^2 = \frac{1}{\sin\Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \sin\Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} + \frac{1}{\sin^2\Theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

$$\frac{1}{B} = \frac{1}{M_1 R_1^2} + \frac{1}{M_2 R_2^2} \qquad \beta_1 = \frac{\varepsilon_1 h}{4\pi M_1 c}$$

$$\beta_2 = \frac{\varepsilon_2 h}{4\pi M_2 c} .$$

R_1 und R_2 sind die Entfernungen der beiden Kerne vom Schwerpunkt. β hat die Dimensionen eines magnetischen Moments. Die potentielle Energie V ist die eines diamagnetischen Moleküls, $\mathfrak{m} \cdot \mathfrak{H}$. Wegen der Symmetrie können wir in unserem Falle schreiben:

$$V = \mathfrak{m} \cdot \mathfrak{H} = H^2(\mu_1 \cos^2\Theta + \mu_2 \sin^2\Theta) = \mu_2(1 + \delta\cos^2\Theta) H^2 \qquad \delta = 1 - \frac{\mu_1}{\mu_2} \qquad (18)$$

$\mu_1 H$ ist das induzierte Moment für den Fall, daß die Kernverbindungslinie in Richtung des Magnetfeldes fällt ($\Theta = 0$). $\mu_2 H$ ist das induzierte Moment für $\Theta = \frac{\pi}{2}$.

Die Lösungen der Gleichungen (17) findet man leicht. Für $H = 0$ lauten sie

$$S = e^{im\varphi} P_l^m(\cos\Theta) \qquad 0 \leq l \leq \infty \qquad (19)$$

$$W = \frac{h^2}{8\pi^2 B} l(l+1) \qquad -l \leq m \leq +l . \qquad (20)$$

Hier ist l eine Quantenzahl, die die gesamte Energie der Bewegung mißt. m, wie oft gezeigt worden ist, mißt die Komponente des Drehmoments in der Richtung $\Theta = 0$. $P_l^m(\cos\Theta)$ sind Kugelfunktionen multipliziert mit einem konstantem Faktor derart, daß

$$\int S \bar{S} \, d\tau = 1$$

$\bar{S}$ bedeutet, daß i durch $-i$ ersetzt ist. $S(l, m)$ $\bar{S}(l, m)$ ist eine Funktion der Koordinaten die die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß die Achse des Moleküls im Zustande l, m in der Richtung Θ, φ liegt. Da in einem bestimmten energetischem Zustande l alle zugehörige m, $-l \leq m \leq +l$ gleichwahrscheinlich sind, bekommt man schließlich

$$\sum_{m=-l}^{+l} S(l, m) \bar{S}(l, m)$$

als Orientierungsverteilung. Es ist aber eine wohlbekannte Eigenschaft der Funktionen $S(l, m)$

1) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **29**, 727, 1927; **31**, 587, 1928.

(19), daß diese Summe von Θ und φ unabhängig ist. Alle Orientierungen sind also ohne Feld gleichwahrscheinlich.

Die Störungsrechnung liefert dann für die Eigenwerte von (17)

$$W(m,l) = \frac{h^2}{8\pi^2 B} l(l+1) + m(\beta_1+\beta_2)H + \mu_2 H^2 \{1+\delta\tau(l,m)\}, \quad (21)$$

wo

$$\tau(l,m) = \sum_{l=l}^{l+1} \frac{l^2-m^2}{(2l+1)(2l-1)}.$$

Die Energie ist jetzt Funktion von m. Jeder für $H=0$ einfache Eigenwert wird unter Wirkung des Feldes in $2l+1$ Eigenwerte aufgespalten, entsprechend der $2l+1$ Werte, die m annehmen kann. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül eines Körpers bei der Temperatur T die Energie $W(l,m)$ hat, ist durch die Boltzmann-Maxwellsche Verteilung gegeben

$$e^{-\frac{W(l,m)}{kT}}.$$

Das Gesamtmoment eines Aggregates gleicher Moleküle ist

$$\mu = \frac{\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \mu(l,m)\, e^{-\frac{W(l,m)}{kT}}}{\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} e^{-\frac{W(l,m)}{kT}}}, \quad (22)$$

wo

$$\mu(l,m) = m(\beta_1+\beta_2) + \mu_2 H(1+\delta\tau[l,m]).$$

Wir entwickeln nun die Exponentialfunktionen in (22) und schreiben für

$$\frac{h^2}{8\pi^2 B k T} = \frac{\Theta}{T},$$

wo

$$\Theta = \frac{h^2}{8\pi^2 B k},$$

die für das Verschwinden der Rotation charakteristische Temperatur ist.

Ferner, da

$$\sum_{m=-l}^{+l} m^2 = \frac{1}{3} l(l+1)(2l+1)$$

vereinfacht sich dieser Ausdruck leicht.

$$\mu = \frac{1}{3}\mu_1 H + \frac{2}{3}\mu_2 H + \frac{3}{1}\frac{(\beta_1+\beta_2)^2 H}{kT} \frac{\sum_{l=0}^{\infty} l(l+1)(2l+1) e^{-\frac{\Theta}{T} l(l+1)}}{\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\Theta}{T} l(l+1)}}$$

Statt der Summen im letzten Glied schreiben wir in erster Näherung Integrale

$$\frac{\sum_{l=0}^{\infty} l(l+1)(2l+1) e^{-\frac{\Theta}{T} l(l+1)}}{\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\Theta}{T} l(l+1)}} = \frac{\int_0^{\infty} x(x+1)\, e^{-\frac{\Theta}{T} x(x+1)}\, d\{x(x+1)\}}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{\Theta}{T} x(x+1)}\, d\{x(x+1)\}} = \frac{\Theta}{T}$$

und bekommen schließlich für die Suszeptibilität

$$\chi = \left(\frac{1}{3}\mu_1 + \frac{2}{3}\mu_2\right) N + \frac{N(\beta_1+\beta_2)^2}{3k\Theta}. \quad (23)$$

Das erste Glied ist genau (16), also der Diamagnetismus der Elektronen. Die Beweglichkeit der Kerne hat also keinen Einfluß auf die Suszeptibilität im Sinne einer Orientierung, aber dies nur solange man nicht zu beliebig großen Feldstärken übergeht. Für sehr hohe Feldstärken würde tatsächlich eine diamagnetische Orientierung stattfinden, und damit auch eine Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Feldstärke und von der Temperatur. Der Übergang von kleinen zu großen Feldstärken ist durch die Beziehung $\frac{\chi_{at} H^2}{N} \sim kT$ gegeben. Nehmen wir $\chi_{at} = 10^{-5}$, dann liefert dieses $H \sim 10^6 \sqrt{T}$. Es wären also bei 10^0 Abs. etwa 10^7 Gauß notwendig, was praktisch nicht in Frage kommt.

Das letzte Glied von (23) kommt nur bei polaren Molekülen vor (weil sonst ε_1 und ε_2, und daher β_1 und β_2 verschwinden). Um die Größenordnung abzuschätzen nehmen wir $\varepsilon_1 = -\varepsilon_2 = 4{,}7 \cdot 10^{-10}$, $M_1 = 10^3 m$, $M_2 = 10^4 m$, also

$$\chi = \frac{N\, 10^{-6} \left(\beta - \frac{\beta}{10}\right)^2}{k\Theta}$$

und da $\beta \sim 10^{-20} = \frac{eh}{4\pi m c}$, wird $\chi = \frac{10^{-7}}{\Theta}$; also bei $\Theta = 10^0$ Abs. ist der Paramagnetismus eines rotierenden Dipols 100 bis 1000 mal so klein wie der Diamagnetismus der Elektronen, und kann daher immer außer Betracht gelassen werden.

Zusammenfassung der wellenmechanischen Ergebnisse.

Es seien schließlich die Resultate der vorgehenden Rechnungen kurz zusammengestellt. Aus der Lösung der Schrödingerschen Gleichung für ein ungestörtes Molekül mit festgehaltenen Kernen wird ein Ausdruck abgeleitet

für das induzierte Moment im Magnetfeld (10) bis (14). Daraus erhält man unter Annahme einer gleichförmigen Orientierungsverteilung der Molekülachsen im flüssigen oder gasförmigen Zustand einen Ausdruck für die Suszeptibilität (16) der wegen der Äquivalenz von Wellenmechanik und Quantenmechanik mit der van Vleckschen Formel identisch ist. Ein Vergleich der in (11) und (14) vorkommenden Konstanten ermöglicht es Schlüsse zu ziehen, inwiefern Moleküle noch als Individuen im festen Zustand gedacht werden können. Die Suszeptibilität (16) enthält erstens ein negatives Glied, das mit der klassischen Formel identisch ist; und zweitens ein positives Glied, das nur bei mehratomigen Molekülen in Betracht kommt. Unsere Kenntnis des ungestörten Moleküls genügt nicht, um eine theoretische Auswertung dieses Gliedes zu vollziehen. Der Einfluß der Bewegung der Kerne auf die Suszeptibilität wird am Beispiel des zweiatomigen Moleküls erläutert, und es stellt sich heraus, daß eine diamagnetische Orientierung tatsächlich stattfindet, daß aber so große Felder dazu nötig sind um diesen Effekt bemerkbar zu machen. daß er praktisch nicht in Frage kommt. Schließlich stellt es sich heraus, daß das magnetische Moment eines rotierenden Dipols (Polares Molekül) zu klein ist, um Suszeptibilitätsmessungen zu beeinflussen.

Über das empirische Material.

Formel (16) läßt sich nur auf einen Fall anwenden — nämlich *He*, wo das erste Glied verschwindet, und das zweite sich aus der bekannten Ladungsverteilung im Grundzustand berechnen läßt. J. C. Slater[1]) findet als theoretischen Wert für die Suszeptibilität -1.853×10^{-6} während Messungen von Wills und Hector[2]) -1.88×10^{-6} ergeben. Der Unterschied beträgt also nur $1^1/_2$ Proz., was besser ist als man erwarten sollte, da erstens die Messungen kaum eine solche Genauigkeit haben, und zweitens, weil das ungestörte *He*-Problem nur angenähert gelöst ist. Das Wasserstoffmolekülproblem ist auch gelöst, aber nur im Grundzustand, und deshalb kann nur das zweite Glied in (16) berechnet werden. Wang[3]) findet für diese obere Grenze -4.71×10^{-6}, ein Wert der tatsächlich etwas größer ist als -3.94×10^{-6}, der ebenfalls von Wills und Hector gemessen wurde, wie man es nach (16) zu erwarten hat. Damit ist die vorläufige Leistung dieser Gleichung erschöpft. Es sei noch erwähnt, daß nach unserer heutigen Kenntnis der unpolaren Bindung, der Wert durch einen Platzwechsel der Bindungselektronen zustande kommt, also durch einen Vorgang der angenähert beschrieben werden kann durch die Vorstellung, daß Elektronen den Raum zwischen den gebundenen Atomen umkreisen. Messungen[1]) an einer Reihe von Kettenmolekülen x-x-x-x-x haben auch gezeigt, daß die Suszeptibilität einer solchen Kette mit n-Atomen durch eine Formel der Form $n(A) + (n-1)B$ am besten wiedergegeben wird, wo die Periodizität n der Atome und auch die Periodizität $(n-1)$ der Bindungen vorkommt, gerade als ob Elektronenbahnen mit den Bindungen verbunden wären.

Zum Schluß seien noch einige Bemerkungen über den Diamagnetismus der Materie im festen und flüssigen Zustand gemacht. Unsere vorhergehenden mathematischen Betrachtungen sind nicht mehr anwendbar, weil wir die Beschaffenheit des festen Körpers im ungestörten Zustand nur sehr unvollständig kennen. Die Aufgabe besteht daher in erster Linie darin festzustellen, ob man aus den zu erwartenden Vorgängen die Beobachtungen qualitativ erklären kann, oder ob weitere unbekannte Vorgänge wesentlich in Betracht kommen. Dazu betrachten wir den Magnetismus im periodischen System. Dabei gehen wir nicht auf alle Einzelheiten ein. Es soll für jede Substanz ein mittlerer Wert genommen werden, und diese Werte wollen wir untereinander vergleichen. Nun wissen wir mit ziemlicher Sicherheit, daß die abgeschlossenen Edelgasschalen im Innern des Atoms auch im festen Zustande bestehen bleiben; ihre Elektronen wirken diamagnetisch. Pauling[2]) hat den Diamagnetismus der Edelgasschalen für alle Ionen berechnet. Qualitativ bedeutet das Resultat folgendes: von links nach rechts in der periodischen Tafel (z. B. in der Reihenfolge Na^+, Mg^{++} Al^{+++}, ...) nimmt der Diamagnetismus der Ionen ab; von oben nach unten (z. B. Li^+, Na^+, K^+, ...) nimmt er zu. Wir ziehen diesen von dem Inneren der Atome herrührenden Anteil von dem beobachteten Wert der Atomsuszeptibilität ab, und bekommen so Zahlen, die für die magnetische Wirkung der Außenelektronen maßgebend sind. Um diese Wirkung dieser Außenelektronen der verschiedenen Elemente besser miteinander zu vergleichen, dividieren wir diese Zahlen mit der Anzahl Elektronen die für sie verantwortlich sind, und bekommen so ein Maß für die mittlere magnetische Wirkung von jedem Außenelektron. Dabei ist zu betonen, das in einem Atom die verschiedenen Außenelektronen sicher magnetisch verschieden wirken. Ferner

1) J. C. Slater, Phys. Rev. **32**, 349, 1928.
2) A. P. Wills and L. G. Hector, Phys. Rev. **23**, 209, 1924.
3) S. C. Wang, Pro. Nat. Ac. Sci. **13**, 798, 1927.

1) F. Bitter, Phys. Rev. **33**, 389, 1929.
2) L. Pauling, Roy. Soc. Pro. **114**, 181, 1927.

muß daran erinnert werden, daß die Messungen nicht immer genügend genau sind, um sicher zu sein, daß sie einen gegenseitigen Vergleich bis auf kleinere Einzelheiten gestatten. Wir begnügen uns daher mit einem Vergleich im Großen. In den Figuren ist als Ordinate die oben beschriebene mittlere magnetische Wirkung eines Außenelektrons aufgetragen, und als Abszisse die Anzahl der Außenelektronen im Atom.

In der ersten Figur sind diejenigen Elemente aufgetragen, die in ihrer Kolonne im periodischen System links stehen. Mit Ausnahme von *Be* sind alle aufgetragenen Werte positiv — das heißt,

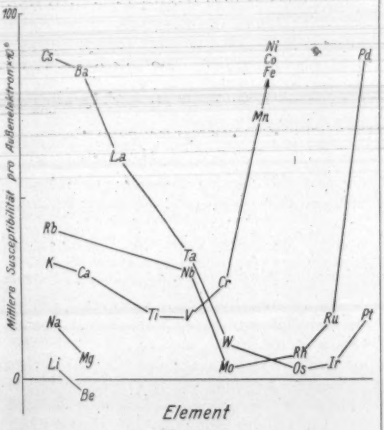


Fig. 1.

die Außenelektronen wirken überwiegend paramagnetisch. Den Paramagnetismus der Alkalimetalle hat Pauli[1]) auf das entartete Elektronengas im Metall zurückführen können. Er bekommt eine quantitative Übereinstimmung mit der Erfahrung. Bei Vermehrung der Zahl der Außenelektronen pro Atom nimmt die oben beschriebene Suszeptibilität ausnahmslos erst ab und dann zu. Die Abnahme könnte man dadurch erklären, daß erstens die Elektronen nicht mehr als frei angesehen werden können, und daher weniger stark zum Paramagnetismus des Elektronengases beitragen, und zweitens dadurch, daß sie im Atom gebunden, wegen ihres großen Wertes von r^2 (siehe (16)) immer mehr diamagnetisch wirken. Ob die Zunahme, die sich rechts bemerkbar macht, gewissermaßen als Anfang der ferromagnetischen Erscheinungen zu erklären ist, ist noch nicht zu entscheiden. Die Berechnung

1) W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. **41**, 81, 1927.

der Energie der Elektronen, die in das Resonanzphänomen hineinspielen, sowie des Betrags halbgebundener Elektronen zum Diamagnetismus, läßt sich mit bekannten Mitteln nicht genügend genau durchführen um einen Vergleich mit den obigen Zahlen zu gestatten. Es sei daher bloß auf die Ähnlichkeit der drei Kurven in Fig. 1 aufmerksam gemacht. Fig. 2 zeigt die entsprechenden Werte für die Elemente, die rechts in ihrer Kolonne im periodischem System stehen, also diejenigen, bei denen die Außenschale vervollständigt wird. Hier finden wir links wieder den Paramagnetismus des Elektronengases, und ab-

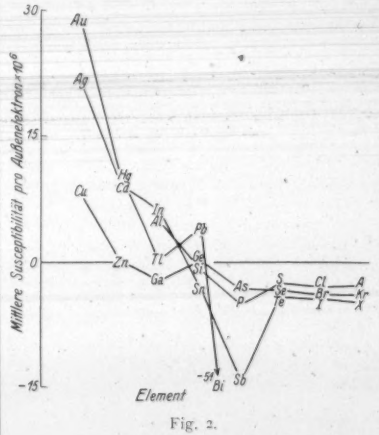


Fig. 2.

gesehen von *Sb* und *Bi*, ein ähnliches Absinken bis auf den Wert, der bei der Edelgaskonfiguration herrscht. Dieses Absinken wird wohl denselben Ursprung haben wie in Fig. 1. Hier kommt aber ein Anstieg der Suszeptibilität nicht vor. Der einzige große Effekt, der hier nicht in das Bild paßt, ist der starke Diamagnetismus bei *Bi*, und auch in geringerem Maße bei *Sb*. Dafür hat W. V. Houston folgende Erklärung vorgeschlagen. Die freien Elektronen im Kristall werden erst durch die Atome unregelmäßig gestreut. Wegen ihrer Wellenstruktur werden sie, ähnlich wie Röntgenstrahlen, auch regelmäßig an den Netzebenen reflektiert. Nun ist nichts darüber bekannt, was eine solche regelmäßige Reflexion zum Magnetismus beitragen würde. Außerdem ist es nicht klar, warum dieser Effekt gerade bei *Sb* und *Bi* auftreten soll, und nirgendwo anderes. Um festzustellen ob der Effekt bei *Sb* und *Bi* tatsächlich eine solche Ursache hat, ist eine genaue Untersuchung erforderlich, die hier

nicht unternommen wird. Dagegen kann man zwei Tatsachen zugunsten dieser Hypothese beibringen: erstens haben die Elemente in der *Bi*-Kolonne eine für sich eigentümliche Kristallstruktur, zweitens, da die regelmäßige Reflexion von einer Netzebene mit steigender Temperatur abnimmt, sollte der absolute Betrag der Suszeptibilität von *Bi* mit steigender Temperatur abnehmen, wie man es auch bei *Bi* beobachtet.

Ausblick.

Die wichtigsten zukünftigen Messungen an den Elementen werden wohl an *Bi* und *Sb*, wie auch an *Cr* und *Mn*, und an den *Pd* und *Pt*-Reihen sein, um festzustellen, welche Vorgänge es sind, die für die obenerwähnten Eigentümlichkeiten verantwortlich sind. Dazu sind auch nähere theoretische Untersuchungen erforderlich.

Außer der Temperaturabhängigkeit wäre noch der Einfluß der mechanischen Deformation sehr interessant. Um außerdem die kleineren Eigentümlichkeiten der periodischen Systems zu kennen und zu erklären, sind Messungen an allen Substanzen in möglichst reinem Zustande erforderlich. Besonders interessant wären Messungen an Gasen und Dämpfen unter extremen Verhältnissen — hohe und tiefe Temperaturen und sehr hohe Feldstärken. Dazu würde man freilich neue Methoden brauchen, aber dafür wären die Resultate besonders lehrreich, da die Theorie für isolierte Moleküle ziemlich ausgebildet ist, und einen näheren Vergleich mit der Erfahrung gestatten.

Norman Bridge Laboratory Pasadena.
15. April 1929.

(Eingegangen 16. Juni 1929.)

Eine eigentümliche Gesetzmäßigkeit der Molekularpolarisation einiger reiner Dipolsubstanzen.

Von P. Groß.

Man hat die Feststellung gemacht, daß sich die Gültigkeit und Anwendbarkeit der Lorentz-Lorenzschen Gleichung $P_E = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$, in welcher P_E die Molekularrefraktion, n den Brechungsindex, M das Molekulargewicht und d die Dichte bedeuten, über weite Temperaturbereiche erstreckt, und daß sie unabhängig ist von der Zustandsänderung der Substanz. Die entsprechende Gleichung von Clausius-Mosotti, $P_m = \frac{E - 1}{E + 2} \frac{M}{d}$, die das Molekulargewicht und die Dichte mit der Dielektrizitätskonstante E und der Molekularpolarisation P_m verbindet, erwies sich nur für eine begrenzte Zahl von Flüssigkeiten und für kleine Temperaturunterschiede als anwendbar[1]).

Debye erklärte dieses Versagen und zeigte, daß es von der Existenz von Molekeln, die ein permanentes Dipolmoment besitzen, herrührt. Die Debyesche Theorie bietet die Möglichkeit, das Dipolmoment eines Molekels aus Messungen der Dielektrizitätskonstante von verdünnten Lösungen der Substanz in unpolaren Flüssigkeiten, wie z. B. Benzol, zu errechnen. Unter solchen Umständen ist das Molekül frei und unbeeinflußt von den polaren Molekeln derselben Art, da die Verdünnung genügende Sicherheit für die vollkommene Trennung der polaren Molekeln voneinander liefert.

Im Innern der reinen polaren Flüssigkeit selbst existieren ganz verschiedene Zustände; in diesem Falle liegen die Molekeln eng aneinander, und es treten Kräfte auf, die durch die gegenseitige Einwirkung der Molekeln hervorgerufen werden. In diesem Falle einer reinen Flüssigkeit versagt das Clausius-Mosottische Gesetz.

Von diesen Tatsachen ausgehend sind die Regelmäßigkeiten in den Molekularpolarisationswerten P_m von organischen Halogenverbindungen, die in der Tabelle aufgeführt sind, durch ihren anomalen Charakter von Interesse. In der Tabelle geben die aufeinanderfolgenden Kolonnen den Namen der Substanz, die Dielektrizitätskonstante E, die Dichte d, das Molekulargewicht M, die Molekularpolarisation P_m, die aus der Clausius-Mosottischen Gleichung gewonnen wurde, die Molekularrefraktion für die *Na D*-Linie (angenähert die Elektronenpolarisation für Wellen unendlich hoher Frequenz) und das Dipolmoment μ für die Fälle, die bis heute gemessen worden sind. Die Daten stammen aus den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth, 5. Ausgabe, und aus den Tables Annuelles, Band I—IV. Die Dielektrizitätskonstanten und Dichten gelten, wenn nicht anders angegeben, für eine Temperatur von 20° C. Einige sind allerdings bis zu 17° C abwärts, andere bis zu 22° C aufwärts gemessen worden. Da die Dielektrizitätskonstanten mit Ausnahme weniger Fälle nur mit einem Fehler von 1 Proz.[2])

1) Siehe z. B. Rast, Zeitschr. f. phys. Chem., **19**, 102, 103, 1896; Walden, Zeitschr. f. phys. Chem., **70**, 582, 1910; Debye, Handbuch der Radiologie, **6**, 608, 1925.

2) Vgl. in diesem Zusammenhang die Tabellen von Harris, Journ. Chem. Soc., **127**, 1068, 1925.

Substanz	E	d	M Molekulargew.	$\frac{(E-1)M}{(E+2)d}$	$\frac{(n^2-1)M}{(n^2+2)d}$	$\mu \times 10^{18}$
Jodbenzol	4,6	1,833	204	60,7	39,2	—
Brombenzol	5,397	1,488	157	62,7	34,0	1,56
Chlorbenzol	5,61	1,100	112,5	62,0	31,1	1,61
Fluorbenzol	6,7	1,024	96,0	61,4	24,7	—
o-Dichlorbenzol	9,82	1,304	147	84,2	36,0	2,0
o-Dibrombenzol	7,50	1,965	235,9	82,1	41,8	1,52
o-Dijodobenzol	5,7	2,57	329,9	78,4	51,9	1,32
m-Dichlorbenzol	4,90	1,29	147	64,4	36,0	1,55
m-Dibrombenzol	4,74	1,957	235,9	66,9	41,8	1,09
Äthylbromid	9,7	1,431	109	56,6	19,1	1,86
Äthyljodid	7,42	1,938	156	54,8	24,3	—
n-Propylchlorid	7,70	0,8898	78,51	60,9	20,8	—
n-Propylbromid	7,22	1,3529	123,0	61,3	23,7	—
n-Butylbromid	6,60	1,275	137,0	70,0	28,3	—
n-Butyljodid	5,55	1,617	184,0	68,6	33,5	—
i-Amylchlorid	6,35	0,800	106,6	84,9	30,2	—
i-Amylbromid	6,10	1,204	151,1	78,9	33,1	—
i-Amyljodid	5,6	1,468	198,0	81,6	37,9	—
Trichlorhydrin	6,4	2,436	280,8	74,1	30,7	—
Tribromhydrin	7,45	1,417	147,4	71,0	39,3	—
Chloroform	5,14	1,483	119,4	46,7	21,4	0,95
Bromoform	4,51	2,890	252,8	47,2	30,2	—
Dichloräthylen cis	8,40	1,282	96,9	54,4	19,9	1,89
Dibromäthylen cis	—	—	185,8	55,1	26,3	1,35
Chlorbromäthylen cis	—	—	141,4	53,7	23,6	1,55
Dijodäthylen cis (85°)	4,46	2,834	280	52,9	36,6	0,76
Äthylenchlorid	9,25	1,257	98,9	57,8	21,0	1,86
Äthylenbromid	6,3	2,177	187,9	55,2	27,0	—
Chlorwasserstoff (— 90°)	8,85	1,209	36,46	21,8	—	1,03
Bromwasserstoff (— 80°)	6,29	2,257	80,93	22,8	—	0,79
Äthylalkohol	25,8	0,789	46,1	52,1	12,8	1,63
Äthylmerkaptan	7,9	0,8391	62,1	51,6	18,0	—

richtig sind, können diese Temperaturunterschiede vernachlässigt werden.

Bis auf einige Ausnahmen stimmen die Resultate für P_m mit den von Wo. Ostwald[1]) in seiner kritischen Untersuchung und Zusammenstellung von Dielektrizitätskonstanten- und Dipolmoment-Daten angegebenen Werten gut überein.

Bei Prüfung der Tabelle zeigt sich, daß die Molekularpolarisation P_m für einen gegebenen Typus von organischen Halogenderivaten konstant ist, unabhängig von dem speziellen Halogen, das substituiert wird. So resultiert stets die gleiche Molekularpolarisation, wenn ein Fluor-, Chlor-, Brom- oder Jod-Atom an Stelle eines Wasserstoffatomes in Benzol substituiert wird. Während in einigen Fällen die Konstanz von P_m bei einer gegebenen Reihe nicht ganz so gut ist, so sind die Abweichungen doch nicht größer, als man sie in Anbetracht der bekannten Fehler in der Dielektrizitätskonstante erwarten würde.

Wie sich bei Prüfung der Daten ergibt, nimmt das Dipolmoment, am freien Molekül gemessen, ab, während die Elektronenpolarisation P_E, gemessen mittels der Molekularrefraktion, ansteigt, wenn die Halogenderivate von Chlor bis Jod nacheinander betrachtet werden. Die Zusammenwirkung dieser beiden entgegengesetzten Faktoren scheint einen konstanten Wert für die totale Polarisation des freien Moleküls zu ergeben. Daß dies manchmal ungefähr der Fall ist, kann durch die Daten für die totale Polarisation der freien Molekeln (von Messungen an verdünnten Lösungen) von Chlorbenzol und Brombenzol ge-

1) Kolloid-Zeitschr. **45**, 65, 1928.

zeigt werden. Höjendahl[1]) findet für die Orientierungspolarisation von Chlorbenzol 58, was einem Dipolmoment von $1{,}64 \times 10^{-18}$ entspricht, und für Brombenzol 52 mit einem Dipolmoment von $1{,}56 \times 10^{-18}$. Wenn die Elektronenpolarisationen P_E (s. Tabelle), die für Chlorbenzol 31 und für Brombenzol 34 sind, zu diesen addiert werden, erhält man die totalen Molekularpolarisationen 89 und 86 für die freien Chlor- und Brombenzolmoleküle. Daß diese Konstanz jedoch nicht allgemein gültig ist, ersieht man sofort aus den entsprechenden Werten der totalen Polarisationen der freien Moleküle für *o*-Dichlor-, Dibrom- und Dijod-Benzol, die aus den Dipolmomenten und Elektronenpolarisationen der Tabelle errechnet wurden. Man findet für *o*-Dichlorbenzol 119; *o*-Dibrombenzol 90; *o*-Dijodbenzol 89.

Diese Ergebnisse gelten für die totale Polarisation der freien Molekeln in verdünnten Lösungen eines unpolaren Lösungsmittels, wo die gegenseitige Einwirkung der Molekeln aufeinander aufgehoben ist. Die Resultate der Tabelle zeigen, daß die Molekularpolarisation dieser und ähnlicher Zusammensetzungen im flüssigen Zustande meistens konstant ist, und daß die so berechnete Molekularpolarisation kleiner ist als die totale Polarisation des freien Moleküls.

Es ist auch ersichtlich, daß P_m sich dem Wert für die totale Polarisation der freien Moleküle der Jod-Verbindung in allen angegebenen Reihen nähert. Die Dipolmomente der Jodverbindungen sind kleiner als die der entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen, und ihre Elektronenpolarisationswerte P_E sind größer. Dies bedeutet, daß die gegenseitige Störung der polaren Molekeln ihre scheinbaren Momente und somit auch die Totalpolarisation herabsetzt.

1) Studies of Dipolmoment, Diss. 1928, S. 91 bis 97.

Leipzig, Phys. Inst. d. Univ., Januar 1929.

(Eingegangen 12. Juli 1929.)

Ein einfacher elektrooptischer Versuch.

Von A. Deubner und J. Malsch.

Mit Tafel X.

Die im folgenden beschriebene Erscheinung wurde von uns zufällig bei Versuchen über den Kerreffekt beobachtet. Da sie sich in der Literatur noch nicht erwähnt findet und mit einfachsten Mitteln zu zeigen ist, hielten wir eine kurze Notiz darüber für angebracht.

Durch eine mit Nitrobenzol gefüllte Kerrzelle *K* (Fig. 1) (Plattenabstand 0,5 mm, Länge 5 cm) wird ein unpolarisiertes Lichtbündel geschickt, welches von einem Spalt *S*, auf den der Krater einer Bogenlampe abgebildet ist, ausgeht und durch eine Linse *L* parallel gemacht wird. Das durch die Kerrzelle gegangene Licht wird in einer Entfernung von etwa 1 m von der Zelle auf einem Schirm *Sch* (ohne zwischengeschaltete

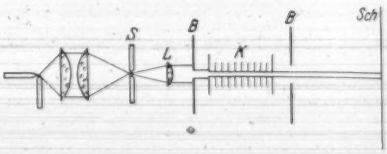


Fig. 1.

Optik) aufgefangen; geeignete Blenden *B* halten falsches Licht ab. Bei feldloser Zelle ist also auf dem Schirm eine schmale senkrechte Lichtlinie sichtbar.

Wird nun eine hohe Gleichspannung (3—5000 Volt) über einen Wasserwiderstand an die Zelle gelegt, so verwischt sich zunächst die Lichtlinie vollständig; sobald aber die elektrische Reinigung des Nitrobenzols so weit fortgeschritten ist, daß ein wesentlicher Teil der Spannung an der Kerrzelle liegt, sieht man, daß die Lichtlinie sich in zwei Linien aufgespalten hat, die mehrere Millimeter voneinander entfernt sind[1]). Schaltet man nun die Gleichspannung ein und aus[2]), so folgt die Aufspaltung und Vereinigung der Bilder der Spannung momentan; überlagert man der Gleichspannung eine etwas kleinere 50 periodige Wechselspannung und betrachtet die Erscheinung durch eine stroboskopische Scheibe, so zeigt sich, daß sie auch der Wechselspannung folgt. Es ist wahrscheinlich, daß auch bei noch wesentlich höheren Frequenzen sich hieran nichts ändert.

Der wesentlichste Punkt für die Erklärung des Effekts ist die Beobachtung, daß die beiden Lichtbündel senkrecht zueinander polarisiert sind. Setzt man hinter die Kerrzelle einen Nikol und dreht ihn, so verlöschen die beiden Lichtlinien abwechselnd. Wir geben in Fig. 2 zunächst eine schematische Darstellung der Erscheinung, o stellt den unbeeinflußten Strahl dar. Bei Anlegen des Feldes entstehen die Strahlen *s* und *p*. Der zur positiven Platte hin abgelenkte Strahl *s* wird

1) Zugleich beobachtet man die Entstehung einer lebhaften Bewegung der freien Flüssigkeitsoberfläche in dem rechteckigen, oben offenen Glasgefäß.

2) Bei diesem Versuch darf allerdings die Spannung nicht länger als einige Sekunden ausgeschaltet bleiben, da sonst eine weiter unten beschriebene Erscheinung, die auf eine materielle Schichtung in Nitrobenzol zurückzuführen ist, den Vorgang beeinflußt.

weniger verschoben und schwingt mit dem elektrischen Vektor senkrecht zur Feldrichtung, der zur negativen Platte gezogene Strahl p, der stärker abgelenkt wird, parallel zur Feldrichtung. Durch diese Polarisationsverhältnisse wird erwiesen, daß es sich um eine elektrooptische Erscheinung handelt.

Wir möchten der Erscheinung folgende Deutung geben. Aus mehreren Untersuchungen über die Kerrkonstante von Nitrobenzol ist bekannt, daß der Potentialabfall zwischen den Platten der

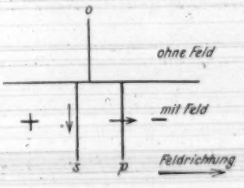


Fig. 2.

Zelle nicht linear ist, sondern infolge der Ausbildung einer Raumladung komplizierter verläuft[1]). Infolgedessen bildet die Flüssigkeit ein parallel zu den Platten geschichtetes Medium. Wir wollen, um eine einfache Rechnung zu ermöglichen, zunächst annehmen, die Ablenkungen beider Strahlen seien so klein, daß diese am Ende der Zelle sich von den Platten noch kaum entfernt haben. Da nach den Versuchen beide Strahlen ziemlich scharf sind (vgl. Fig. 4 u. 5), so können wir annehmen, daß die Wellenfronten beider Strahlen angenähert Ebenen bleiben[2]). Am Ende der Zelle mögen sich die Lichtwellenfronten um entsprechende Winkel α_p, α_s gedreht haben. Nach Fig. 3 ist $\alpha_p = \frac{x_p}{d}$, und entsprechend $\alpha_s = \frac{x_s}{d}$. Da $x_{p,s}$ die jeweiligen Differenzen der optischen Wege der Grenzstrahlen a und b sind, so gilt $x_{p,s} = l \cdot \frac{n_{p,s}^{(a)} - n_{p,s}^{(b)}}{n_0}$, wobei $n_{p,s}^{(a)}$ und $n_{p,s}^{(b)}$ die entsprechenden Brechungsindizes an den Elektroden a und b sind. Die Brechungsindizes n hängen mit den entsprechenden Feldstärken zusammen nach $n_{p,s}^{(a,b)} = n_0 + K_{p,s} E_{a,b}^2$, wobei K_p und K_s die entsprechenden elektrooptischen Konstanten sind. Daraus folgt für die Ablenkung im Nitrobenzol $\alpha_{p,s} = \frac{l}{d} \cdot \frac{K_{p,s}(E_a^2 - E_b^2)}{n_0}$ und folglich wegen der Brechung der Stelle beim Austritt aus der Zelle in Luft: $\alpha'_{p,s} = \frac{l}{d} K_{p,s}(E_a^2 - E_b^2)$.

Da sich nun merkwürdigerweise gerade ein solches Potentialgefälle einzustellen scheint, daß die Wellenfront beim Austritt aus der Kerrzelle ungefähr eine Ebene bleibt, so muß also das Quadrat der Feldstärke etwa linear von der Anode zur Kathode ansteigen. Nach den Messungen von Möller, der weit größere Abstände (3,5 mm) benutzte, tritt in der Nähe der Kathode tatsächlich ein ähnlicher Spannungsabfall ein (vgl. dort Fig. 3, rechte Seite). Bei den von uns benutzten kleinen Abständen scheint also der Feldstärkeverlauf in der Nähe der Anode keine für den Effekt wesentliche Wirkung zu haben. Die maximalen Feldstärkedifferenzen lassen sich aus den beobachteten Ablenkungen ungefähr schätzen; es ergibt sich aus einer Ablenkung der beiden Lichtstrahlen voneinander um einen Winkel von 0,0064 bei einer Spannung von 4500 Volt an der Zelle (mittlere Feldstärke etwa 90000 V/cm) eine Differenz $E_a - E_b = 17000$ V/cm. Der Unterschied entspricht durchaus den von Möller angegebenen Werten.

Versuche mit größeren Abständen bestätigen die bisherigen Überlegungen. Bei Zellen mit

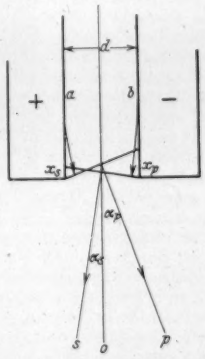


Fig. 3.

2 mm Plattenabstand (11 cm Länge) konnte keine Aufspaltung, sondern nur eine Verbreiterung des Lichtstrahls beobachtet werden, wenn das Lichtbündel den ganzen Plattenzwischenraum ausfüllte. Bei Ausblendung eines schmalen Strahlenbündels vor der Zelle trat jedoch eine Aufspaltung auf; ihre Größe konnte stetig variiert

1) S. z. B. Möller, Physik. Zeitschr. **30**, 20, 1929.

2) Man könnte zunächst denken, daß die Feldinhomogenitäten an den Rändern der Zelle die Erscheinung beeinflussen könnten (Linsenwirkung). Durch Versuche mit besonderen Randformen der Platten wurde nachgewiesen, daß eine solche Wirkung nicht vorhanden ist.

werden, je nachdem man das Licht an der Kathode, in der Mitte oder an der Anode vorbeigehen ließ; sie war am stärksten an der Kathode und verschwand in der Mitte.

Der Gedanke läge nun nahe, den Effekt zur Messung des Verhältnisses der absoluten Verzögerungen des Lichtes in Nitrobenzol zu verwerten. Man müßte dazu entsprechend den oben angeführten einfachen Überlegungen nur die Ablenkungen der beiden Strahlen von der Nullage einzeln messen, die ja den gesuchten $K_{\lambda,\varepsilon}$ proportional sind. Hier tritt nun noch eine Komplikation hinzu. Beim Ausschalten der Spannung gehen zwar die Strahlen in eine Ruhelage zusammen, bleiben aber hier nur einige (5—10) Sekunden, um dann eine langsame Wanderung in eine zweite Ruhelage zu beginnen, die etwa in 30 Sekunden erreicht wird. Die Fig. 4a und b sind so gewonnen, daß bei der Aufnahme der Ruhelage die Kassette halb zugeschoben wurde. Die durchgehenden beiden Linien sind die durch das Feld abgelenkten Strahlen. In Fig. 4a ist die erste Ruhelage dadurch fixiert, daß während der etwa 2 Minuten dauernden Belichtung alle 6—8 Sekunden kurzzeitig die Hochspannung wieder eingeschaltet wurde, während in Fig. 4b die zweite Ruhelage abgewartet wurde. Die Differenz der beiden Ruhelagen ist umso größer, je unreiner das Nitrobenzol ist. Es scheint sich also außer der elektrischen Doppelschicht noch eine materielle Schichtung infolge der Verunreinigungen auszubilden, die beim Ausschalten erst allmählich verschwindet. Die erste Ruhelage wird also noch durch diese Schichtung bestimmt, die Lage der beiden abgelenkten Strahlen ergibt sich also aus der vereinigten Wirkung von elektrischer und materieller Schichtung. Man kann wohl annehmen, daß bei sehr reinem Nitrobenzol die beiden Ruhelagen zusammenfallen würden. Andererseits aber verschwindet bei sehr reinem Nitrobenzol der Aufspaltungseffekt, da zu seiner Erzeugung eine gewisse Verunreinigung notwendig ist. Infolgedessen ist es bisher nicht gelungen, aus den Aufspaltungen einen Schluß auf die absoluten Verzögerungen zu ziehen, namentlich da auch Aufnahmen bei verschiedenen Spannungen unter sonst gleichen Bedingungen nicht dasselbe Aufspaltungsverhältnis ergeben. Fig. 5a und b stellen zwei solche Aufnahmen dar; man sieht bei der Ausmessung der Abstände von der (ersten) Ruhelage, daß ihr Verhältnis in beiden Figuren verschieden ist.

Köln, Institut für theoretische Physik, 15. Juli 1929.

(Eingegangen 17. Juli 1929.)

Über einen neuen Apparat zur Registrierung der Ausschläge von Ein- und Zweifaden-Elektrometern.

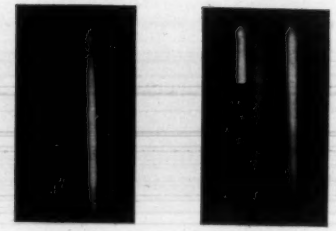
Von O. Mathias und V. F. Hess.

Als Ausgangstype unseres neuen Apparates diente ein Registrierapparat, der von W. Kolhörster für den Zweck der Registrierung der Ultrastrahlung (Höhenstrahlung) konstruiert worden ist[1]). Beim Gebrauche dieses Apparates (wir besitzen ein Exemplar seit dem Sommer 1927) zeigten sich einige Mängel, die gleich besprochen werden sollen und deren Behebung zur Konstruktion der neuen Type führte.

Bei der alten Anordnung war zunächst eine Mitabbildung des Okularmikrometers nicht vorgesehen, sondern es wurden nur die beiden Elektrometerfäden (des Kolhörsterschen Zweischlingen-Elektrometers im Strahlungsapparate) durch das Objektivsystem des Mikroskopes auf den lichtempfindlichen Papierstreifen in der Trommel abgebildet. Zur Auswertung der Streifen war also die Distanzmessung zwischen den beiden Fadenbildern notwendig. Eine Eichungsaufnahme mit abschnittweise konstant gehaltenen Elektrometerspannungen vermittelte die Relation zwischen diesen Bilddistanzen und den zugehörigen Spannungen. Ein Verziehen der photographischen Schicht konnte bei dieser Methode nicht unbeträchtliche Fehler in das Resultat bringen und es lag daher der Gedanke nahe, die Skala des Mikrometers, das bei der subjektiven Ablesung verwendet wird, mitabzubilden. Auf den so erhaltenen Streifen wären dann nur noch Messungen der Distanzen zwischen den Fäden und den benachbarten Skalenstrichen notwendig und es könnte die subjektive Eichung ohne weiteres für die Verwandlung der Distanzen in Volt verwendet werden. Der Einfluß eines eventuellen Verziehens der Schicht wird dadurch verringert in einem Grade, der dem Verhältnis zwischen der Größe eines abgebildeten Skalenteiles und der Distanz der beiden Fadenbilder entspricht. (Bei unseren Bildern ist dieses Verhältnis bei größter Fadendistanz etwa $^1/_{32}$.)

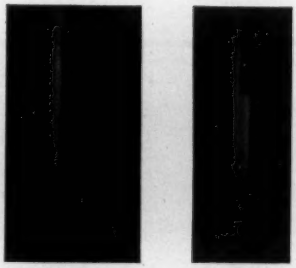
Einige Veränderungen am alten Apparat ermöglichten die Abbildung der Skala. Es zeigten sich dabei aber sofort weitere Mängel. Der Spalt ist beim Kolhörsterschen Apparat unbeweglich. Das hat zur Folge, daß man nicht den gewünschten Ausschnitt der Skala abbilden kann, sondern nur den, der der zufälligen Lage des Spaltes gerade entspricht. Man hat es also nicht in der Hand, alle Einserstriche, oder nur die längeren Fünfer- oder Zehnerstriche je nach Bedarf abzubilden, sondern ist von der Lage des Spaltes und

1) Zeitschr. f. Phys. **47**, 449—453, 1928.



a b

Fig. 4.



a b

Fig. 5.

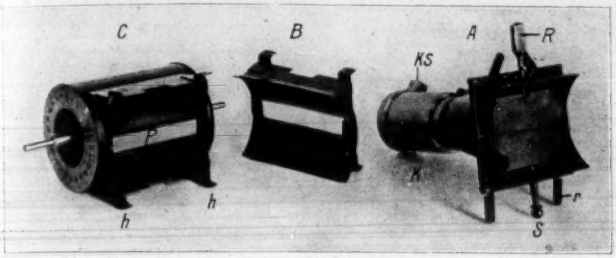


Fig. 1.

außerdem noch von den Zufälligkeiten der jeweiligen Einstellung abhängig.

Die Scharfeinstellung erfolgte früher mittels eines 45°-Spiegels und einer auf der Oberseite des Apparates befindlichen Mattscheibe. Dadurch wird ein etwas anderer Teil der Skala als der zu photographierende eingestellt und man weiß nicht genau, welcher Teil in den Spalt fällt.

Der Antrieb erfolgte durch ein im Innern der Trommel befindliches Uhrwerk, das auch für elektrische Kontakte eingerichtet war und alle 50 oder 100 Minuten die Belichtungssignale auslöste. An die Gangleistungen solcher kleiner Federuhren können natürlich keine besonders hohen Anforderungen gestellt werden. Auch läßt sich der Zeitabstand zwischen zwei Kontakten ohne größere Veränderungen am Werk nicht ändern. Für die uns vorliegende Aufgabe (Ermittlung der Stundenwerte der Ultrastrahlung) ist die Umrechnung der 50 Min.-Intervalle und die damit zusammenhängende Verschiebung der Anfangspunkte recht lästig.

Zur Entnahme der belichteten Streifen und zum Einlegen der neuen mußte der ganze Registrierer abgenommen und in die Dunkelkammer gebracht werden, wodurch die genaue Wiedereinstellung in die frühere Lage gefährdet war. Alle diese Mängel sind bei der neuen Type, deren Beschreibung wir uns nun zuwenden wollen, behoben.

Fig. 1 zeigt die 3 Hauptteile. Bei A ist K das Klemmrohr, das über einen Wulst am Mikroskoptubus des Elektrometers aufgeschoben und mit der Klemmschraube KS (in Fig. 4 besser sichtbar) festgeklemmt werden kann. An diesem zylindrischen Rohre sitzt ein konisches, das den Rahmen mit dem beweglichen Spalt trägt. Der Abstand des Spaltes von der Klemmschraube beträgt 13,3 cm. Dieser Teil ist in größerem Maßstabe in Fig. 2 wiedergegeben. Der Spalt Sp, 0,5 mm breit, liegt in einer Messingplatte, die durch die Regulierschraube R in vertikaler Richtung verschoben werden kann. Eine hinter der Platte liegende Feder preßt sie gegen R. S ist der Handgriff eines ebenfalls hinter der Spaltplatte befindlichen Schiebers, durch den der Spalt (in beliebiger Stellung) verdeckt werden kann. Die vier Riegel r dienen zum Befestigen der Teile B oder C (Fig. 1) an A. Sie greifen in die an B und C angebrachten Halter h ein und

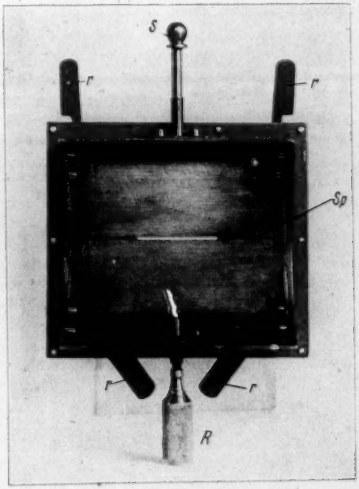


Fig. 2.

können durch Einwärtsdrehen (wie in Fig. 2 unten) leicht gelöst werden. B ist der Träger der Mattscheibe. Die Justierung dieser Teile erfolgt in folgender Weise:

Zunächst wird das Bild der Elektrometerfäden wie für die subjektive Ablesung auf die

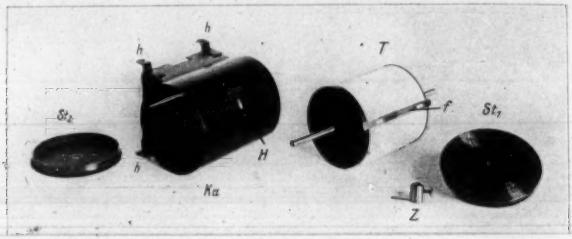


Fig. 3.

Mikrometerskala scharf eingestellt. Dann wird die Augenlinse des Okulars weiter herausgezogen, so daß sie als Projektionskopf für die Abbildung der Skala funktioniert. Nun wird der Teil A aufgesteckt, die Mattscheibe B an ihm befestigt und das Bild der Fäden und der Skala unter der Lupe beobachtet. Durch Verschieben der Augenlinse oder des Rohres K am Wulst des Elektrometermikroskops erzielt man scharfe Bilder auf der Mattscheibe, die so montiert ist, daß genau an ihrem Orte bei Aufstecken von C statt B der lichtempfindliche Streifen zu liegen kommt. Die Beweglichkeit des Spaltes in vertikaler Richtung ermöglicht es, entweder alle Striche der Skala, oder nur die Fünfer-, oder nur die Zehnerstriche abzubilden.

Ist die Einstellung erledigt, so wird der Teil B abgenommen und C in gleicher Weise wie B an

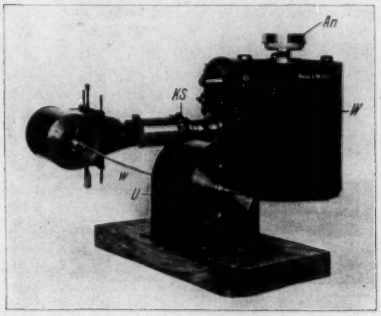


Fig. 4.

A befestigt. Die einzelnen Teile von C sind in Fig. 3 zu sehen. Die äußere Umhüllung Ka ist als Kassette ausgebildet. Zwei genau ineinandergepaßte Messingzylinder von 9,0 cm Länge und 7,2 cm Durchmesser lassen sich durch den Hebel H gegeneinander verdrehen. H ist am innern Rohr fest und ragt durch einen Schlitz im äußeren Rohr nach außen. Dieses ist am Träger mit den Haltern h befestigt. Beide Rohre sind geschlitzt (bei P Fig. 1). Der Schlitz ist so breit, daß der Spalt bei allen in Betracht kommenden Stellungen noch vor ihm liegt und läßt sich durch Verdrehen der Zylinder mit H lichtdicht schließen. In Fig. 3 ist der Kassettenschlitz fast ganz geschlossen. T ist die Trommel, auf der mittels der Feder f der lichtempfindliche Streifen befestigt wird. Die Achse der Trommel läuft in den beiden Stirnflächen der Kassette St_1 und St_2, deren eine eine Stundenteilung trägt. Der Zeiger Z wird,

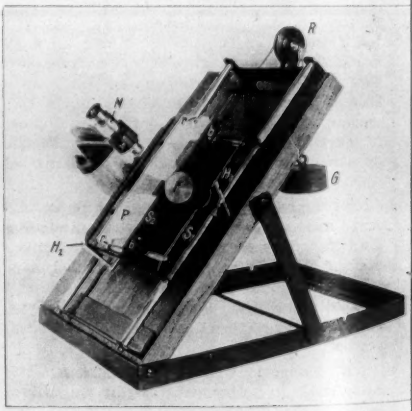


Fig. 5.

nachdem die Stirnflächen geschlossen wurden, auf die Achse von T geschoben und in geeigneter Stellung festgeklemmt.

Fig. 4 zeigt die fertige Montierung. W ist ein Wulf-Kolhörsterscher Strahlungsapparat, links davon steckt an seinem Mikroskop der neue

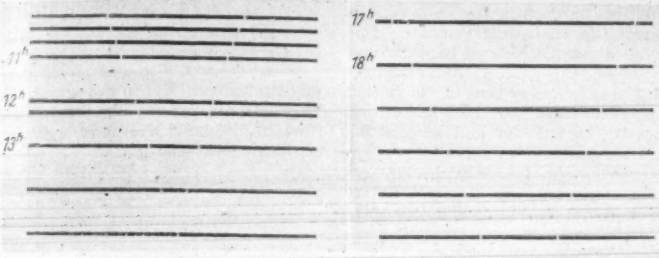


Fig. 6.

Registrierer. Die Drehung der Trommel T erfolgt hier durch das Uhrwerk U mittels der biegsamen Welle w. Am Apparat wird die zuvor in der Dunkelkammer gefüllte und geschlossene Kassette mit H geöffnet, der Schieber S von dem Spalte weggezogen und die Belichtung kann beginnen. Sie erfolgt so, daß eine Pendeluhr in gleichen Zeitintervallen elektrische Kontakte auslöst, die ein 4-Volt-Lämpchen hinter dem Apparat mit Strom speisen. Diese Kontakte erfolgen sehr genau und sind verstellbar. Eine 30 sec währende Belichtung genügt, um scharfe Bilder zu erzielen. Das Uhrwerk U kann gleichzeitig mehrere solche Apparate betreiben. Ein präziser Gang dieser Uhr ist nicht erforderlich, weil sie lediglich zur Bewegung der Trommel, also zur räumlichen Trennung der Bilder dient.

Fig. 6 zeigt zwei Teile der fertigen Streifen. Bei a) sind nur die Fünferstriche abgebildet und zeitweise auch Viertelstunden-Signale aufgenommen, wodurch eine leichtere Orientierung ermöglicht wird. Bei b) ist auch ein Teil der Einserstriche mitphotographiert. Wir benützen ein von der Firma „Palaphot" G. m. b. H. in Heilbronn am Neckar erhältliches hochempfindliches Bromsilberpapier im Format 208 · 66 mm.

Im Anschluß daran sei nun auch der Apparat beschrieben, der zur Ausmessung der fertigen Streifen dient (Fig. 5). Über einem kräftigen Holzbrett mit Eisenversteifung ist der Schlitten S_1 auf zwei Schienen senkrecht zur Basislinie beweglich. Durch das Gegengewicht G wird er in allen Lagen im Gleichgewicht gehalten. S_1 kann durch den Hebel H_1 an den Schienen festgeklemmt werden und trägt 2 kürzere Schienen, auf welchen ein zweiter Schlitten S_2 in horizontaler Richtung beweglich ist. Dieser wird durch H_2 geklemmt. S_2 trägt eine ebene Messingplatte und eine darauf passende Spiegelglasplatte (P). Zwischen beide wird der Registrierstreifen (Fig. 6) durch die federnden Riegel r eingeklemmt. Die Messingplatte trägt Bolzen b, die durch passende Öffnungen von S_2 geführt sind, so daß durch die Schraube F noch eine Feinbewegung in wagrechter Richtung ermöglicht wird. Das Ablesemikroskop M mit Okularmikrometer ist durch einen starken Träger fix an der Grundplatte montiert.

Die Handhabung des Apparates ist nach dem Obigen klar. Der Streifen (Fig. 6) wird eingespannt und der Schlitten S_1 so bewegt, daß einer der Bildstreifen im Gesichtsfeld des Mikroskopes erscheint. Dessen Vergrößerung wird so gewählt, daß der Entfernung zweier benachbarter Skalenstriche am Bild eine praktikable Anzahl von Skalenteilen des Okularmikrometers entspricht. Nun wird der Abstand der Mitte des Fadenbildes von der Mitte des nächsten Skalenstriches beobachtet, indem man den Schlitten S_2 so verschiebt, daß der Nullstrich der Mikrometerskala den Skalenstrich des Bildes biseziert. Die Anzahl der ganzen Skalenteile der Fädenabstände sind leicht mit freiem Auge zu messen.

Bei unseren Messungen werden nur die Fünferstriche der Mikrometerskala des Elektrometers photographiert, um größere Deutlichkeit und Übersichtlichkeit des Bildes zu erzielen. Die Vergrößerung von M ist so gewählt, daß zwischen zwei Strichen des Bildes 25 Skalenteile des Okularmikrometers liegen. Es entsprechen also 1 Skalenteile des Mikrometers in M 0,2 Teile der Elektrometerskala. Da Bruchteile der M-Skala noch leicht geschätzt werden können, übertrifft die Genauigkeit bei der Streifenausmessung die der subjektiven Beobachtung, bei der die Zehntelschätzung nicht mehr ganz sicher ist.

Die Verwendung des beschriebenen Registrierers erfolgte zunächst für längere Beobachtungen der kosmischen Ultrastrahlung auf dem hohen Sonnblick, über welche später von anderer Seite berichtet werden wird. Es ist aber klar, daß unser Registrierer noch zu mannigfachen anderen Zwecken verwendbar sein wird. Er läßt sich auf jedes Ablesemikroskop mittels eines

passenden Wulstes aufstecken, kann also für alle Einfaden- und Zweifaden-Elektrometer ohne weiteres gebraucht werden. Für die Registrierung von Elektrometerausschlägen, besonders bei luftelektrischen Messungen aller Art, dürfte er sich als sehr geeignet erweisen. Natürlich läßt er sich auch für kürzere Umlaufszeit und kürzere Intervalle leicht verwenden.

Die Konstruktion der neuen Registrierer erfolgte aus Mitteln, welche die Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft in Berlin in Verbindung mit dem Sonnblick-Verein uns bewilligt hat. Wir erlauben uns, der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft und dem Präsidium des Sonnblick-Vereines hierfür bestens zu danken.

Die Registrierer sowohl wie der Ausmeßapparat wurden von Herrn Friedrich Schippek, Univ.-Mechaniker am Physikalischen Institut in Graz in tadelloser Ausführung hergestellt und bewähren sich sehr gut.

Graz, Sternwarte der Universität und Lehrkanzel für Experimentalphysik, 25. Juli 1929.

(Eingegangen 27. Juli 1929.)

BESPRECHUNGEN.

E. Schrödinger, Vier Vorlesungen über Wellenmechanik. 8°. 57 S. Mit 3 Fig. Berlin, Julius Springer. 1928. RM. 3.90.

In diesen auf Einladung der „Royal Institution" in London im März 1928 gehaltenen Vorträgen (übersetzt von H. Kopfermann) gibt Verfasser in seiner wohlbekannten prägnanten, für Vorträge besonders geeigneten Darstellungsart einen kurzen zusammenfassenden Überblick über die Entstehung und die wichtigsten Anwendungen der Wellenmechanik (Wasserstoffatom, Auswahl- und Polarisationsregeln, Dispersion, Resonanzstrahlung, mehrere Freiheitsgrade, Störungstheorie, Wechselwirkung zweier Systeme), wie auch über seine Auffassung in bezug auf die physikalische Interpretation der neuen Theorie. Der mathematisch vorgeschulte Leser wird an dem ästhetisch und logisch in gleichem Maße gehobenen Aufbau vielfache Freude und Belehrung finden.

Lanczos.

E. Schrödinger, Abhandlungen zur Wellenmechanik. 2. Aufl. Gr.-8° X u. 198 S. Mit 14 Fig. Leipzig, J. A. Barth. 1928. RM. 6.80; geb. RM. 8.30.

Die in kurzer Zeit berühmt gewordenen Abhandlungen des eigentlichen Begründers der Wellenmechanik erscheinen hier in chronologischer Reihenfolge, zu einem Band vereinigt. Weit über das rein persönliche Interesse hinaus ist damit auch ein sachliches Interesse verbunden. Geben doch diese Arbeiten ein klar umrissenes Bild über diejenige Richtung in der neuesten Entwicklung der Quantentheorie, die den klassischen Vorstellungen am meisten entgegenkommt, die am meisten vermuten läßt, daß man die Quantenphänomene möglicherweise doch auf Grund feldtheoretischer Anschauungen wird beherrschen können, die am wenigsten zu extremen Folgerungen neigt.

Auslassungen über die Wichtigkeit und Schönheit dieser Untersuchungen dürften ebenso überflüssig, wie ungereimt erscheinen. Es sei nur bemerkt, daß die neue Auflage noch drei weitere Annalenarbeiten zu den früheren hinzugefügt hat: Über den Compton-Effekt, Der Energieimpulssatz der Materiewellen, Energieaustausch nach der Wellenmechanik.

Lanczos.

Berichtigung.

In dieser Zeitschr. **30**, 408, 1929 ist versehntlich der Name des Verfassers des Buches „Probability and its Engineering Uses" verdruckt worden. Der Verfasser heißt: Thornton C. Fry.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Darmstadt Dr. Ing. Karl K. Andreß für chemische Technologie und Dr. Adolf Küntzel für Gerbereichemie und Koloidchemie, an der Universität Frankfurt a. M. Dr. Egon Lorenz für Physik, Dr. Georg Hahn für organische Chemie und Dr. Boris Rajewsky für Physik und physikalische Grundlagen der Medizin, an der Technischen Hochschule Wien Dr. Robert Ettenreich für Physik und Dr. Theodor Radakovic für Mathematik, an der Technischen Hochschule Aachen Dr. W. Krings für allgemeine und physikalische Chemie und Dr. H. Schmidt für Technische Physik.

Ernannt: Der Privatdozent an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. Erwin Fues zum ord. Professor für Anwendungsgebiete der Mathematik, insbesondere für theoretische Physik an der Technischen Hochschule Hannover, der a. o. Professor an der Technischen Hochschule Hannover Dr. Julius Herweg zum ord. Professor für Hochfrequenztechnik und Photographie ebenda.

Gestorben: Der ord. Professor der Mathematik an der Universität Würzburg Dr. Emil Hilb, der frühere ord. Professor der industriellen Physik an der Universität Genf Dr. Raoul Pierre Pictet (Konstrukteur von Kälteerzeugungsmaschinen) in Paris, der Chemiker und Mitglied der Akademie der Wissenschaften in Wien Dr. Carl Auer Freiherr v. Welsbach in Rastenfeld.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.